

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamad Boudiaf M'sila

Faculté de Technologie

Département d'Électronique



Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER en Électronique

OPTION

Instrumentation

Réalisé Par

ABDESSEMED Lakhdar

DIFFALLAH Thameur

Thème

Etude et simulation d'un capteur de pH ISFET par LTspice IV

Soutenu le : 18-06-2018

Soutenu devant le jury composé de :

President : Mr.N.Guermat MCA Université de M'sila

Rapporteur : F.Saada khelkhal MAA Université de M'sila

Examineur : F.Kebaili MCB Université de M'sila

2017-2018

Remerciements

Nos remerciements s'adressent tout d'abord au bon Dieu le tout puissant de nous avoir donné tous ce que nous possédons et de nous avoir guidé vers le chemin du savoir.

Nous tiendrons à exprimer Notre haute gratitude, Nos profonds respects, Nos sincères remerciements et reconnaissances d'abord à mon encadreur Mr. SAADA Khelkhal Faysal

Nos remerciements pour Nos enseignants de Master qui ont éclairés Nos mémoire d'un savoir qui Nous a mené vers la voie de la réussite et de la continuité.

Enfin, Nous tiendrons à remercier Nos parents, tous les membres de Nos chère famille et tous Nos amis.

Dédicaces

A

mon père

A

Ma tendre mère

A

Mes frères et mes sœurs.

A l'ensemble des enseignants

A tous mes collègues et amies.

Je dédie ce mémoire.

ABDESSEMED Lakhdar / DIFFALLAH Thameur

TABLE DES MATIERES

Table des matières.....	
Table des figures.....	
Introduction générale.....	
Chapitre I:Généralités sur les capteurs	
Chapitre I:Généralités sur les capteurs.....	1
1.Introduction	2
2.Généralité sur le capteur	2
2.1.Définition	2
2.2.Chaîne de mesure	3
2.3.Types de grandeur physique	3
2.4.Classification des capteurs	3
2.4.1.Capteurs passifs	4
2.4.2.Capteurs actifs	4
2.5.Caractéristiques métrologiques du capteur.....	5
2.5.1.Etendue de mesure	5
2.5.2.Sensibilité.....	6
2.5.3.Linéarité.....	6
2.6.Caractéristiques statiques d'un capteur	7
2.6.1.Fidélité	7
2.6.2.Justesse.....	8
2.6.3.Précision	8
2.6.4.Rapidité.....	8
3.Les capteurs chimiques et biochimiques	8
3.1.Les biocapteurs	8
3.1.1.Les transducteurs	10
3.1.2.Les bio récepteurs.....	12
3.1.3.Les biocapteurs environnementaux	13
3.1.3.1.Les différents types de biocapteurs	14
3.1.3.2.Applications des biocapteurs au contrôle environnemental	14
4.Capteurs électrochimiques.....	14
4.1. Principe Les équilibres	15

4.2. Les type de capteur électrochimique.....	16
a. Capteurs ampérométriques	16
a.1. Principe	16
a.2. Types des capteurs	17
b. Capteurs conductimétriques	17
b.1. Principe	17
c. Capteurs potentiométriques	18
c.1. Principe	18
5. Les ISFETs	21
6. Mesure du pH.....	22
6.1 Définition du pH.....	22
6.2 Mesure du pH	23
7. Les applications de ces capteurs chimiques	24
8. Conclusion	25

Chapitre II: Les capteur de PH ISFET:muse eu equation

Chapitre II: Les capteur de PH ISFET:mise eu equation.....	26
1. Introduction.....	27
2. Structure et principe de fonctionnement d'un transistor MOSFET.....	27
3. Structure et principe de fonctionnement d'un ISFET.....	30
4. Principe physico-chimique de la détection des ions hydrogène.....	31
4.1. L'électrolyte.....	32
4.2. Détermination du potentiel chimique Ψ_0	32
4.3. Etude de l'interface Electrolyte/Isolant.....	33
4.4. Etude de la structure Electrolyte/SiO ₂ /Silicium.....	36
4.5. Détection du pH.....	39
4.6. Principe de mesure.....	40
5. Avantages des capteurs ISFET	41
6. Inconvénients des ISFETs	41
7. Conclusion.....	42

Chapitre III : résultats de la simulation

Chapitre III : résultats de la simulation.....	43
1. Introduction.....	44
2. Macro modélisation du capteur pH-ISFET	44

3. Etude des caractéristiques électriques du pH-ISFET.....	45
3.1 La caractéristique de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$ pour V_{GS} variable.....	45
3.2. Caractéristique de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$ en fonction du PH.....	46
3.3. La Caractéristique de transfert $I_{DS} = f(V_{GS})$ pour V_{DS} variable.....	47
3.4. La Caractéristique de transfert $I_{DS} = f(V_{GS})$ pour pH variable.....	48
4. Linéarité de la réponse du capteur ISFET.....	49
a. Simulation N°= 1.....	49
b. Simulation N°=2.....	49
5. Etude de l'Influence des paramètres géométriques.....	50
5.1. Influence de l'épaisseur de l'oxyde T_{ox}	50
5.2. Influence du rapport (W/L).....	53
6. Etude de l'Influence de la température.....	55
7. La sensibilité du pH en fonction de la température.	57
8. Le Circuit de mesure conventionnel CVCC.....	58
9. Conclusion.....	59
Conclusion générale.....	60
Références bibliographiques.....	63

TABLE DES FIGURES

Figure I.1: Définition d'un capteur.....	2
Figure I.2: constitution d'une chaîne de mesure classique.....	3
Figure I.3: Courbe d'étalonnage d'un capteur.....	6
Figure I.4: Exemple de linéarisation de caractéristique.....	7
Figure I.5: Principe de fonctionnement d'un capteur bio (chimique) [10].....	9
Figure I.6: Schéma de principe d'un capteur à ondes acoustiques de surface[12].....	12
Figure I.7: Grandes familles de micro capteurs chimiques, d'après [14].....	15
Figure I.8: Détection électrochimique.....	16
Figure I.9: Exemple de courbe intensité-potentiel de réduction d'une espèce réductible dissoute, obtenue en appliquant une surtension entre une électrode indicatrice et une électrode de référence.....	16
Figure I.10: Principe de la potentiomètre à électrode sélective d'ions.....	19
Figure I.11: Principe de fonctionnement d'un ISFET par transduction potentiométrique	21
Figure I.12: Schéma de principe d'un ISFET, [37].....	22
Figure I.13: L'échelle de variation du pH, d'après [38].....	23
Figure I.14: Grands domaines d'application des capteurs chimiques, d'après [60].....	24
Figure II.1: Description de la structure du MOSFET.	28
Figure II.2: Variation du courant de drain en fonction de la tension de drain V_D .. à tension de grille V_G constante.....	29
Figure II.3: Description de la structure de l'ISFET.....	31
Figure II.4: Ions libres dissous entourés de molécules d'eau [66].....	32
Figure II.5 Redistribution du potentiel et de la charge à l'interface solide/électrolyte[61].....	33
Figure II.6: Représentation schématique de la théorie du "site-binding"[61]	37
Figure II.7: Réponse au pH d'un capteur ISFET. Variation de la tension de seuil pour des mesures $I_{DS}(V_{GS})$ effectuées dans deux solutions différentes.	40
Figure III-1: Présentation schématique d'un ISFET [86].....	45
Figure III-2: ISFET comme composant de la bibliothèque LTSPICE.....	46
Figure III-3: caractéristique de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$ pour différentes valeurs de	46

VGS.....	46
Figure III-4: caractéristique de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$ pour différentes valeurs de PH avec $V_{GS}=2$	46
Figure III-5: caractéristique de transfert $I_{DS} = f(V_{GS})$ pour V_{DS} variant de 0.3 à 4V...	47
Figure III-6: caractéristique de transfert $I_{DS} = f(V_{GS})$ pour pH variant de 1 à 10 et $V_{DS}=0.2V$	48
Figure III-7: courbes $I_{DS} = f(pH)$ pour notre ISFET en Si_3N_4	49
Figure III-8: <i>courbes de sensibilité</i> $V_{GS} = f(pH)$ pour notre ISFET en Si_3N_4	50
Figure III-9: caractéristiques de sortie pour $T_{ox}= 100nm$ et $50nm$; $V_{GS}=2$ $PH=7$	51
Figure III-10: caractéristiques de transfert pour $T_{ox}= 100nm$ et $50nm$; $V_{GS}=2$ $PH=7$	52
Figure III-11: caractéristiques de sortie pour $W/L= 25$ et 16 ; $V_{DS}=0.2$ $PH=7$	53
Figure III-12: caractéristiques de transfert pour $W/L= 25$ et 16 ; $V_{DS}= PH=.2V$	54
Figure III-13: caractéristiques de sortie pour $T=5$ à $50^{\circ}C$; $V_{GS}=2$ $PH=7$	55
Figure III-14: caractéristiques de sortie pour $T=15$ à $55^{\circ}C$; $V_{GS}= PH=5$ et $PH=9$	56
Figure III-15: caractéristiques de transfert pour $T=15$ à $55^{\circ}C$; $PH=5$ et $PH=9$	56
Figure III-16: La sensibilité au pH en fonction de la température.....	57
Figure III-17: Schéma de simulation PSPICE du circuit conventionnel de mesure CVCC ...	58
Figure III-18: Courbe de la sensibilité du circuit pour $pH=0$ à 14 $PH=7$	59

Introduction générale

Durant ces dernières années, le domaine des capteurs chimiques à effet de champ ou ChemFETs (Chemically Modified Field Effect Transistors) a connu un développement remarquable. Ceci étant le résultat de trois facteurs principaux qui ont à la fois vivement animé la recherche dans ce domaine et fortement incité à développer de nouveaux capteurs.

Le premier de ces facteurs est le besoin très vif en capteurs fiables qu'entraîne la croissante sévérité des normes dans tous les domaines à savoir : environnement, alimentation, pharmacie, sécurité domestique et industrielle, monitoring médical,...etc. Le second facteur est lié à la généralisation de l'automatisation dans le génie des procédés. Quant au troisième facteur, celui-ci fait appel à l'outil récent en force des méthodes de micro fabrication de l'électronique dans la technologie de réalisation des capteurs. Ce dernier point est sans doute le plus notable car il donne des accès au domaine des fabrications collectives avec les avantages qui lui sont liés de bas coût d'où les capteurs jetables deviennent envisageables, de gain en fiabilité et d'adaptation aux microcircuits. Ces avantages ont naturellement orienté la conception des capteurs vers la miniaturisation à l'échelle micrométrique.

Plus particulièrement, pour le secteur biomédical, les capteurs chimiques génèrent des attentions et des investissements considérables, car ils sont caractérisés par : leur compacité, leur simple conception technologique, un faible coût, en plus d'une petite taille et d'une faible consommation d'énergie permettant leur utilisation dans ce domaine. Ces capteurs sont associés à des temps de réponse aussi brefs que possible, qui les rendent aptes dans une utilisation en temps réel.

Dans le cadre de notre étude nous nous intéressons aux capteurs chimiques à ion sélectif à effet de champ ou ISFETs (*Ion Sensitive Field Effect Transistor*) développés en 1970 par P. Bergveld. Ces derniers pourront remporter un grand succès par leurs applications dans le domaine médical, afin d'assurer la surveillance de certains paramètres dans le sang (pH, pK, pCa, pCO₂,etc.), de l'urine.

Rappelons que l'ISFET est un transistor MOS à effet de champ ou MOSFET (Métal- Oxyde-Semiconductor Field Effect Transistor) à grille métallique isolée dans une solution dont le principe est basé sur une détection des espèces chimiques dans un milieu liquide[1]. Les ISFET sont d'autant plus avantageux par rapport aux électrodes de mesures de pH en verre (la méthode la plus courante utilisée pour mesurer le pH) vu leur petite taille, leur réponse rapide, leur production en volume élevée et une basse impédance de sortie. En plus, de la possibilité d'intégration de l'électronique avec le capteur sur la même puce. Tous ces avantages sont réunis pour rendre ces capteurs largement utilisables dans le domaine biomédical ou de l'environnement.

Notre travail consiste en : Une étude et simulation d'un capteur à effet de champ ISFET avec membrane en Si_3N_4 . Ce mémoire est organisé en trois chapitres :

Dans un premier chapitre, nous montrerons un état de l'art sur les capteurs en general et les capteurs chimiques en particulier au moyen d'une étude bibliographique, nous présentons une description sur les familles des capteurs chimiques avec les différents systèmes de détection.

Dans un deuxième chapitre, nous approfondirons la théorie sur le principe de fonctionnement des capteurs chimiques ISFETs. Ce principe étant basé sur le développement des formules moyennant la théorie Nernst.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons et analyserons les résultats de simulation des caractéristiques électriques du capteur ISFETs avec membrane en Si_3N_4 . Nous aborderons dans ce chapitre les variations apportées par le pH sur les deux caractéristiques de l'ISFET à partir de l'implémentation de son model dans la bibliothèque de LTSPICE, par la suite nous présenterons un circuits de mesure pour étudier la réponse de ce capteur.

Enfin, nous donnerons une conclusion générale dans laquelle nous reprenons l'essentiel des différents résultats obtenus au cours de la simulation.

Chapitre I

Généralités sur les capteurs chimiques

1.Introduction

Au cours des dernières décennies, les progrès considérables des techniques mises en jeu dans des domaines aussi variés que la médecine et la biologie clinique, l'agro-alimentaire ou le contrôle de la qualité de notre environnement (surveillance des rejets industriels ou domestiques) ont nécessité la mise au point de méthodes de plus en plus précises et sélectives. Les biocapteurs constituent sans doute l'alternative la plus séduisante pour proposer des systèmes simples, fiables, rapides et sélectifs de détection [2]. Dans la première partie dans ce chapitre, nous essayerons de donner un aperçu général sur les capteurs, plus particulièrement, leur définition, les paramètres qui les caractérise, etc....

Et dans la deuxième partie nous présenterons les types des capteurs chimiques ou biochimique.

2.Généralité sur le capteur

2.1.Définition

Un capteur est un dispositif qui transforme l'état d'une grandeur physique observée en une grandeur utilisable, exemple : une tension électrique, une hauteur de mercure, une intensité, la déviation d'une aiguille...On fait souvent (à tort) la confusion entre capteur et transducteur : le capteur est au minimum constitué d'un transducteur.

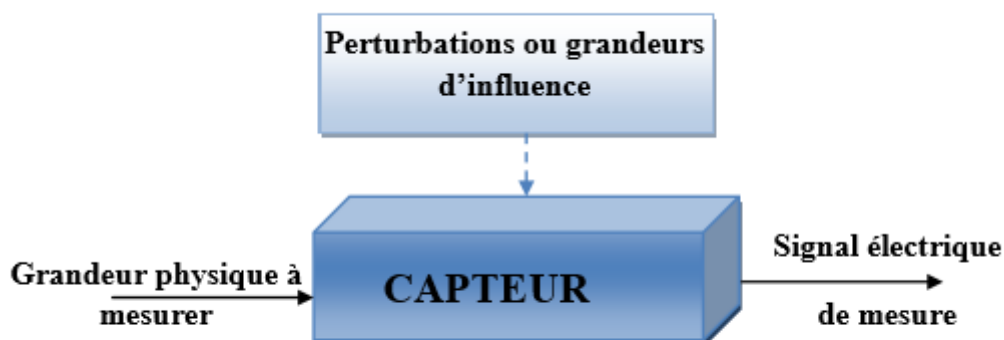


Figure (I.1) : Définition d'un capteur.

Les capteurs sont les éléments de base des systèmes d'acquisition de données. Leur mise en œuvre est du domaine de l'instrumentation [3].

Généralement, on obtient une grandeur de sortie du type électrique

2.2. Chaîne de mesure

Pour obtenir une image d'une grandeur physique, on fait appel à une chaîne de mesure qui peut faire intervenir plusieurs phénomènes différents

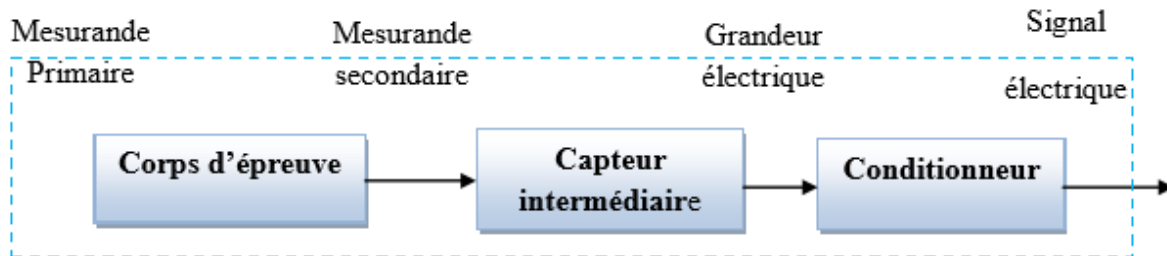


Figure (I.2) : constitution d'une chaîne de mesure classique.

De manière classique la sortie d'une chaîne de mesure est du type électrique. Si la chaîne de mesure fait intervenir plusieurs transducteurs. On appelle corps d'épreuve celui qui est en contact direct avec la mesurande, le dernier transducteur est associé à un conditionneur qui fournit la grandeur électrique de sortie de manière exploitable.

Le choix de conditionneur est une étape importante dans le cadre de la chaîne de mesure car, associé au capteur, il détermine la nature finale du signal électrique et va influencer sur les performances de la mesure.

2.3. Types de grandeur physique

On peut classer les grandeurs physiques en 6 familles, chaque capteur s'associant à l'une d'entre elles

- Mécanique : déplacement, force, masse, débit...
- Thermique : température, capacité thermique, flux thermique...
- Electrique : courant, tension, charge, impédance, diélectrique...
- Magnétique : champs magnétique, perméabilité, moment magnétique...
- Radiatif : lumière visible, rayon X, micro-onde...
- (Bio) chimique : humidité, gaz, sucre, hormone...

2.4. Classification des capteurs

On classifie les capteurs en deux grandes familles : en fonction de la caractéristique électrique de la grandeur de sortie. Cette classification influe sur le conditionneur qui lui est associé.

2.4.1. Capteurs passifs

Le capteur se comporte en sortie comme un dipôle passif qui peut être résistif, capacitif ou inductif. Le tableau ci-dessous résume, en fonction de la mesurande, les effets utilisés pour réaliser la mesure.

Mesurande	Effet utilisé	Matériaux
Température	Résistivité	Platine, Nickel, cuivre, semi-conducteur, verre
Très basse température	Constant diélectrique	
Flux optique	Résistivité	Semi-conducteurs
Déformation	Résistivité	Alliages nickel Alliages ferromagnétiques
Position	Résistivité	Magnétorésistances : Bismuth, antimoine d'indium
Humidité	Résistivité	Chlorure de Lithium

Tableau (I.1) : Les effets utilisés pour réaliser la mesure.

2.4.2. Capteurs actifs

Dans ce cas, la sortie du capteur est équivalente à un générateur. C'est un dipôle actif qui peut être du type courant, tension ou charge. Les principes physiques mis en jeu sont présentés ci-dessous [4].

Mesurande	Effet utilisé	Grandeur de sortie
Température	Thermoélectrique (thermocouple)	Tension
Flux optique	Photoémission	Courant

	Pyroélectricité	Charge
Force, pression, accélération	Piézoélectricité	Charge
Position	Effet Hall	Tension
Vitesse	Induction	Tension

Tableau (I.2) : L'effet utilisé sur la mesurande pour réaliser la grandeur de sortie.

2.5. Caractéristiques métrologiques du capteur

On se propose, dans ce paragraphe de citer les principaux paramètres métrologiques qui constituent les liens effectifs entre un capteur et la grandeur qu'il mesure.

2.5.1. Etendue de mesure :

On va examiner la courbe d'entrée-sortie d'un capteur, qu'on appelle aussi courbe d'étalonnage. C'est une courbe qui exprime la relation d'évolution de la grandeur de sortie en fonction de la grandeur d'entrée. Il s'agit d'une courbe en régime permanent qui ne donne pas d'informations sur les caractéristiques transitoires du capteur.

Sur cette courbe, on notera l'étendue de mesure. C'est la différence algébrique entre les valeurs extrêmes pouvant être prises par la grandeur à mesurer, pour laquelle les indications d'un capteur, obtenues à l'intérieur du domaine d'emploi en une seule mesure, ne doivent pas être entachées d'une erreur supérieure à celle maximale tolérée [5].

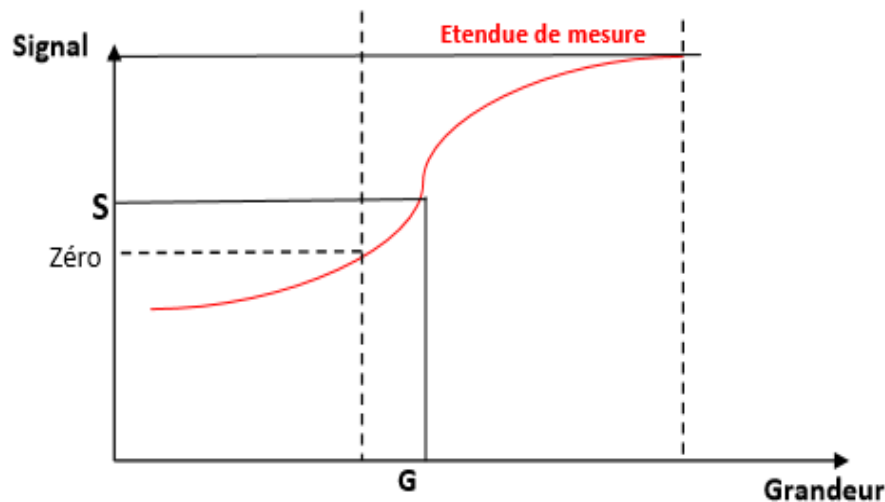


Figure (I.3) : Courbe d'étalonnage d'un capteur.

On appelle portées les valeurs limites de la grandeur à mesurer correspondant à cette étendue de mesure ; et zéro la valeur de l'information de sortie du capteur correspondant à la portée minimale.

2.5.2.Sensibilité :

Elle détermine l'évolution de la grandeur de sortie en fonction de la grandeur d'entrée en un point donné. C'est la pente de la tangente à la courbe issue de caractéristique du capteur.

Dans le cas d'un capteur linéaire, la sensibilité du capteur est constante.

$$\text{Sensibilité} = \frac{d(\text{Grandeur de sortie})}{d(\text{mesurande})} \quad (1)$$

2.5.3.Linéarité :

C'est la zone dans laquelle la sensibilité du capteur est indépendante de la valeur mesurée. Cette zone peut être définie à partir de la définition d'une droite obtenue comme approchant au mieux la caractéristique réelle du capteur, par exemple par la méthode des moindres carrés.

On définit à partir de ce droit l'écart de linéarité qui exprime en % l'écart maximal entre la courbe réelle et la droite approchant la courbe.

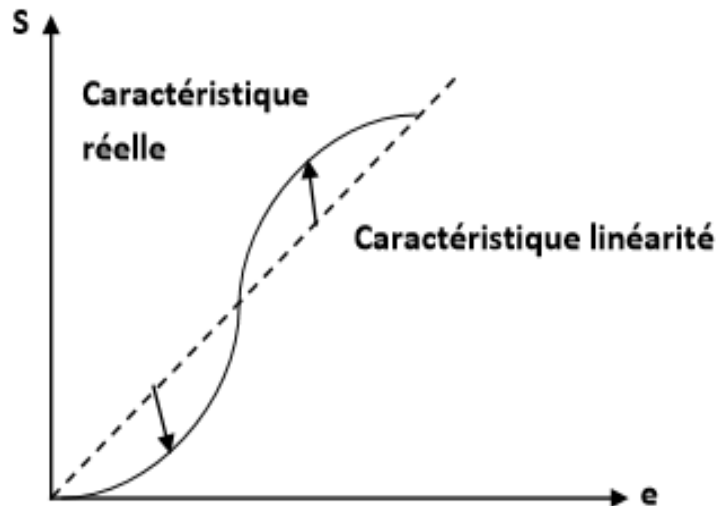


Figure (I.4) : Exemple de linéarisation de caractéristique.

2.6. Caractéristiques statiques d'un capteur :

Ces paramètres permettent de prendre en compte la notion d'erreurs accidentelles qui peuvent survenir sur un capteur.

On peut, pour cela rappeler les résultats suivants : soient n mesures effectuées sur un mesurade ; on définit à partir de ces n mesures :

- La valeur moyenne

$$\langle m \rangle = \frac{\sum_i m_i}{n} \quad (2)$$

L'écart type (dispersion des résultats autour de la valeur moyenne) :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (m_i - \langle m \rangle)^2}{n-1}} \quad (3)$$

2.6.1 Fidélité :

Elle définit la qualité d'un capteur à délivrer une mesure répétitive sans erreurs. L'erreur de fidélité correspond à l'écart type obtenu sur une série de mesure correspondant à une mesurade constante.

2.6.2. Justesse :

C'est l'aptitude d'un capteur à délivrer une réponse proche de la valeur vraie et ceci indépendamment de la notion de fidélité. Elle est liée à la valeur moyenne obtenue sur un grand nombre de mesure par rapport à la valeur réelle.

2.6.3. Précision :

Elle définit l'écart en % que l'on peut obtenir entre la valeur réelle et la valeur obtenue en sortie du capteur. Ainsi un capteur précis aura à la fois une bonne fidélité et une bonne justesse.

2.6.4. Rapidité :

C'est la qualité d'un capteur à suivre les variations de la mesurande, on général est elle représentée par temps de réponse (à x%) à un échelon de la mesurande .

3. Les capteurs chimiques et biochimiques**3.1. Les biocapteurs :**

Le terme « biocapteurs » représente la fusion de deux des plus importantes technologies de ce siècle : l'électronique et les biotechnologies. Leur association permet des dosages rapides, sensibles et spécifiques [7]. Les premiers biocapteurs, développés au début des années 1960, sont des électrodes enzymatique permettant le dosage du glucose dans une solution biologique (Clark et Lyon, 1962 ; Updik et Hicks, 1967). Depuis, les biocapteurs ont connu un développement considérable en raison de leurs nombreuses applications potentielles, que ce soit dans les domaines médical, agro-alimentaire ou contrôle de l'environnement. Ils peuvent ainsi devenir des outils complémentaires et apporter des avantages, comme la mesure in situ et continue, par rapport aux techniques classiques d'analyses disponibles en laboratoire [8]. Un biocapteur est un dispositif analytique conçu pour transformer un phénomène biochimique en un signal mesurable .Il combine un composant biologique appelé « biorécepteur » et un « transducteur » représentant le mode de détection [9]. Même si les enzymes restent fréquemment employées, des nouveaux bio-récepteurs sont aujourd'hui étudiés, comme l'ADN, les anticorps-antigènes, les cellules entières voire les organites.

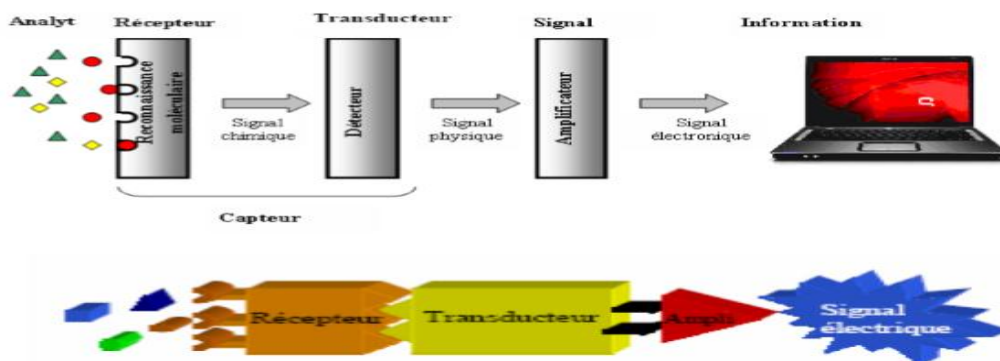


Figure (I.5) : Principe de fonctionnement d'un capteur bio (chimique) [10].

En ce qui concerne les transducteurs, des avancées majeures ont été faites grâce à la miniaturisation qui a notamment permis de développer des microélectrodes. Les fibres optiques ont, pour leur part, facilité la détection de signaux biologiques par absorbance ou fluorescence. Dans les nombreux travaux existants sur les biocapteurs, le choix du transducteur et du bio récepteur dépend de plusieurs facteurs présentés dans le Tableau (I.3).

A l'heure actuelle, une grande partie des études menées sur les biocapteurs tend à optimiser leurs caractéristiques pour répondre au mieux aux exigences de leur domaine d'application, notamment en travaillant sur la stabilité de la réponse, la sélectivité et la sensibilité des biocapteurs [9].

Le choix du transducteur dépend	Le choix du bio récepteur dépend
du type de réaction et de substances libérées ou consommées : Ex : modification de charges, de pH, variations de fluorescence...	de la spécificité de sa réponse
de l'utilisation du biocapteur : Ex : applications biomédicales : biocapteurs à usage unique miniaturisés	de sa durée de vie
des possibles interférences : Ex : dans les milieux troubles, la détection optique peut être perturbée.	de sa stabilité opérationnelle et environnementale

Tableau (I.3) : Facteurs à prendre en compte dans le choix du transducteur et du bio récepteur[11]

Toutes les combinaisons ne sont évidemment pas équivalentes et certaines sont préférentielles. Par exemple, les biocapteurs enzymatiques comprennent généralement un système de transduction électrochimique, et les biocapteurs à microorganismes un système de transduction optique (fluorescence par exemple).

Le choix d'un type de biocapteur va ensuite dépendre de l'application visée. Par exemple, les biocapteurs enzymatiques sont généralement plus résistants aux conditions opératoires difficiles que les biocapteurs à microorganismes (variation d'humidité, de température,...).

Par contre, les mesures de toxicité globales ne peuvent se faire qu'avec des microorganismes, répondant de manière intégrée aux polluants. Du fait de leur nature biologique, les biocapteurs présentent une grande sensibilité permettant de détecter de très faibles concentrations, avec une grande robustesse (matrices contenant de nombreux polluants, en concentrations élevées, etc..) et une grande sélectivité. Ces caractéristiques distinguent les biocapteurs des capteurs physico-chimiques classiques, auxquels on reproche généralement leur manque de sensibilité. De plus, ces éléments biologiques octroient aux biocapteurs la capacité d'effectuer des nouveaux types de mesure, permettant par exemple l'obtention d'éléments de toxicité globale, d'informations sur la biodisponibilité des polluants, ou encore une prise en compte d'expositions multiples.

L'utilisation de transducteurs permet quant à elle d'effectuer des mesures instantanées, en continue, à faible coût et avec des appareils de faible encombrement [11].

3.1.1. Les transducteurs

Les transducteurs électrochimiques sont très fréquemment utilisés, on distingue les capteurs Potentiomètre, conductimétriques et ampérométriques [9].

Eléments sensibles	Transducteur	Exemples d'éléments détectés dans l'environnement
-Enzyme - Micro- organisme -Tissu (plante ou animale) -Anticorps	Electrochimie Potentiomètre	Pesticides organophosphorés, paraoxon, triclofon, ammonium

<p>marqué avec enzyme</p> <p>-Enzyme</p> <p>-Micro-organisme</p> <p>-Tissu</p> <p>-Anticorps marqué avec enzyme</p> <p>-Enzyme</p> <p>-Bicouche lipidique</p>	<p>Ampèremètre</p> <p>conductimétrique</p>	<p>Carbamates, Pesticides organophosphorés</p> <p>Nitrate, Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, phosphate</p>
<p>-Anticorps - Acide nucléide</p> <p>-Anticorps - Antigène</p> <p>-Enzyme</p> <p>-Acide nucléide</p>	<p>Optique</p> <p>Fluorescence</p> <p>Résonnance plasmonique de surface (SPR)</p>	<p>Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, atrazine, paraoxon</p>
<p>-Anticorps</p> <p>-Antigène</p> <p>-Enzyme Acide nucléide</p>	<p>Acoustique</p> <p>Piézoélectrode</p> <p>microbalance à quartz</p>	<p>Pesticide, métaux lourds</p>
<p>-Enzyme</p> <p>-Micro-organisme</p> <p>-cellule</p>	<p>Calorimétrie</p> <p>Thermistor</p> <p>Thermopile</p>	<p>Hg²⁺, Cu²⁺, Ag²⁺, pesticide, glucose</p>

Tableau (I.4) : Les différents types de transducteur [10].

3.1.2. Les bio récepteurs :

Le bio récepteur (enzymes, organites cellulaires, cellules, tissus...) catalyse des réactions biochimiques en présence de substrats, ou interagit avec des structures complémentaires (antigène, anticorps, ADN ou récepteur d'hormones) conduisant à des changements de propriétés physiques, chimiques ou optiques au niveau du bio récepteur. Quant au transducteur, il convertit ces changements en signaux électriques mesurables. Enfin, les signaux électriques sont amplifiés et traités par des circuits électroniques. Du point de vue réactionnel, deux types de biocapteurs peuvent être distingués selon la nature du système de reconnaissance :

-Les biocapteurs dits " biocapteurs d'affinité " sont fondés sur de simples interactions entre les analytes chimiques en solution et le bio récepteur. L'analyte à détecter n'est pas détruit.

-Les biocapteurs dits " biocapteurs métaboliques (ou catalytiques) " reposent sur une réaction spécifique entre l'analyte en solution et le bio récepteur. La molécule recherchée est alors dégradée. La diminution de la concentration d'un réactif ou la formation de produits est alors détectée [11].

Le choix du bio récepteur est également lié à celui du transducteur selon la nature du signal biologique émis (modifications physico-chimiques, fluorescence, ...). De plus, le bio récepteur doit répondre à un certain nombre d'exigences telles que la stabilité de son signal ou sa facilité d'immobilisation [9].

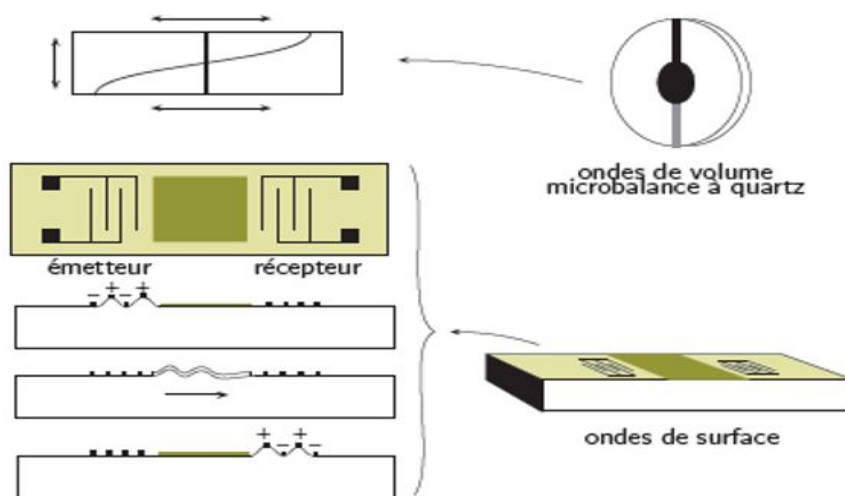


Figure (I.6) : Schéma de principe d'un capteur à ondes acoustiques de surface [12].

3.1.3. Les biocapteurs environnementaux :

Nous présenterons d'abord le cahier des charges d'un biocapteur environnemental et nous décrirons ensuite différents types de biocapteurs développés pour une application environnementale. Cahier des charges d'un biocapteur pour application dans l'environnement .

Le développement d'un biocapteur, dont le but est utilisation pour doser des molécules présentant un danger pour l'environnement, répond à un cahier des charges strict.

Le coût des analyses, la sensibilité, l'encombrement, la portabilité, la complexité, le temps requis par l'analyse sont les principaux paramètres à prendre en compte lors de la conception du biocapteur. Le tableau (III-6) présente quelques critères et spécifications requis par les capteurs environnementaux.

Critères	Spécifications
Coût	1 à 15€ par analyse
Type d'appareillage Portable	Une personne est suffisante pour le porter Autonome du point de vue énergétique
Utilisation sur site	Facilement transportable dans une camionnette Source d'énergie extérieure minimale
Temps de formation du personnel	Après 1 à 2 heures de formation, l'opérateur est capable d'utiliser le biocapteur
Durée de l'expérience	1 à 60 minutes
Préparation de l'échantillon	La plus simple et la plus rapide
Sensibilité	ppm/ppb
Game dynamique	Au moins deux ordre de grandeur

Tableau (I.5) : Critères généraux à prendre en compte lors de la conception d'un biocapteur environnemental. (Adapté de Rogers et Lin, 1992).

3.1.3.1. Les différents types de biocapteurs :

Il est possible de classer les biocapteurs selon trois principaux groupes :

- les systèmes très spécifiques d'un composé à détecter et à doser.
- les systèmes permettant de doser et de détecter un groupe de molécule (par exemple une famille chimique).
- les systèmes permettant de suivre une toxicité globale car, dans ce cas, le bio récepteur joue le rôle d'un bio-indicateur de toxicité (par exemple les électrodes à cholinestérase) [8].

3.1.3.2. Applications des biocapteurs au contrôle environnemental

Afin de répondre aux nouvelles dispositions législatives concernant le contrôle des rejets de polluants, les biocapteurs présentent des avantages certains sur les techniques d'analyses chimiques conventionnelles même si elles sont extrêmement précises, n'en demeurent pas moins coûteuses et nécessitent une main d'œuvre qualifiée. Les biocapteurs sont, pour leur part, très sensibles et peuvent détecter de très faibles concentrations de toxiques [13]. Ils peuvent également opérer dans des matrices complexes directement prélevées dans le milieu naturel, les délais de réponse sont donc courts puisque la préparation des échantillons est rapide. Ceci permet alors d'envisager l'emploi de tels outils pour instrumenter des sites et obtenir des informations en continu et en temps réel quant à la présence de polluants. Depuis une vingtaine d'années, de nombreux biocapteurs destinés au contrôle environnemental ont été développés, et dans certains cas commercialisés, pour détecter les grandes familles de substances susceptibles de polluer les écosystèmes aquatiques.

4. Capteurs électrochimiques

Pour répondre à ces demandes ; de nombreuses technologies ont alors été développées [14].

Les grandes familles sont rappelées dans la figure (I.7) ci-dessous. Ces capteurs fonctionnent sur des principes physiques ou chimiques très variés, et utilisent des matériaux spécifiques.

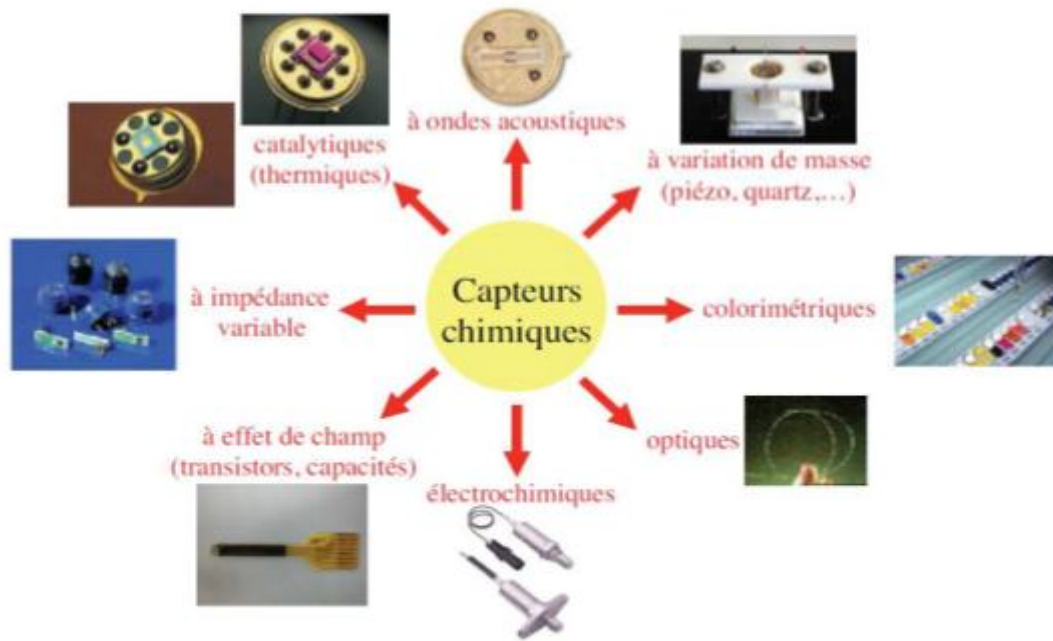


Figure (I.7). Grandes familles de micro capteurs chimiques, d'après [14].

Nous nous intéressons particulièrement durant cette thèse à ceux utilisés pour la mesure du pH et utilisant un principe de détection électrique. Avant d'aborder spécifiquement la mesure du pH et les capteurs de pH, nous allons décrire les modes de détection basés sur l'électrochimie.

4.1. Principe Les équilibres

électrochimiques réalisés à des interfaces électrode | électrolyte sont mis à profit pour la réalisation de capteurs permettant la mesure de la concentration d'une espèce en solution. Ces capteurs comprennent une électrode sélective d'une espèce et une électrode de référence de potentiel mesurée aux bornes du capteur, proportionnelle à l'activité de l'espace concernée, suit une relation analogue, dans sa forme, à celle de Nernst [14]. Les capteurs électrochimiques sont classés selon leur mode de transduction: Potentiométrique, conductimétrique ou ampérométrique comme dans la figure (I.9).

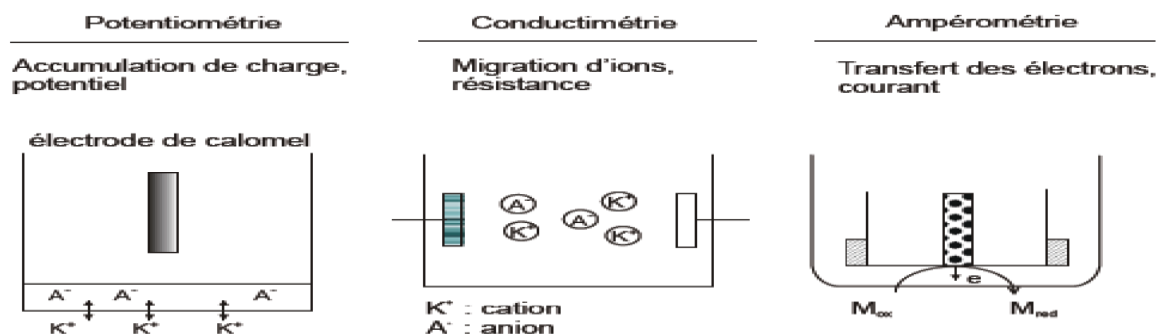


Figure (I.8) : Détection électrochimique.[15]

Le capteur potentiométrique et ampérométriques sont les plus répandus mais il y a peu de travaux portant sur les capteurs conductimétrique. Toutefois, depuis les années 1980, les capteurs conductimétrique commencent à être à leur tour de plus en plus utilisés compte tenu de leur facilité d'élaboration [15].

4.2. Les type de capteur électrochimique

a. Capteurs ampérométriques

a.1. Principe

L'allure d'une courbe intensité-potential de réduction d'une espèce réductible dissoute, obtenue en appliquant une surtension entre une électrode indicatrice (conducteur électronique) et une électrode de référence est représentée sur la figure (I.10). Pour une surtension suffisamment importante ($\gg EA$), on atteint un palier limite de diffusion pour lequel l'intensité est proportionnelle à la concentration de l'espèce réductible. Les techniques d'ampèremètre, de voltammétrie et de polarographie sont basées sur la mesure de courants limites de diffusion d'espèces électroactives.

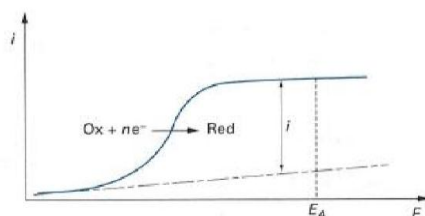


Figure (I.9) : Exemple de courbe intensité-potential de réduction d'une espèce réductible dissoute, obtenue en appliquant une surtension entre une électrode indicatrice et une électrode de référence.[16]

Dans un capteur ampérométrique, on procède à une électrolyse d'une espèce électroactive entre une électrode indicatrice et une électrode de référence, en fixant une surtension EA correspondant au palier limite de diffusion pour cette espèce. On détermine l'Électrode hauteur du palier de diffusion, qui est proportionnelle à la concentration de l'espèce réduite ou oxydée à l'électrode indicatrice. Un étalonnage préalable en un point est effectué, dans les mêmes conditions.

Les valeurs de courant mesurées sont extrêmement variables : elles dépendent notamment de la quantité d'espèces électro actives, de la surface de l'électrode indicatrice... Elles sont généralement comprises entre quelques pico ampères et quelques dizaines de milliampères.

a.2.Types des capteurs

Ces capteurs permettent de mesurer des espèces oxydables ou réductibles en solution, la sélectivité n'est liée qu'à la valeur de EA. Les principales électrodes indicatrices utilisées sont : l'électrode à goutte de mercure, les électrodes métalliques inattaquables (platine, or...), les électrodes en carbone vitreux ou en graphite.

L'électrode à goutte de mercure est constituée d'un capillaire relié à un réservoir de mercure. La structure des électrodes de platine, or, carbone vitreux est généralement semblable à celle des électrodes redox. Certains capteurs ampérométriques permettent de détecter la teneur en oxygène dans un liquide ou dans un gaz. Les électrodes enzymatiques sont également basées sur la détection ampérométrique.

b. Capteurs conductimétriques

b.1.Principe :

La conductance électrique G d'un corps, inverse de sa résistance, est proportionnelle à la surface S de la section perpendiculaire à la direction du courant et inversement proportionnelle à sa longueur l :

$$G = \gamma S l \quad (4)$$

Avec G conductance (S), γ conductance spécifique ou conductivité, caractéristique du corps ; elle est exprimée en siemens par centimètre lorsque la surface est donnée en cm² et la longueur en cm.

La mesure de la conductance d'une solution électrolytique s'effectue en immergeant dans la solution une cellule de mesure comportant deux électrodes dont la surface S et la distance sont déterminées par étalonnage dans une solution de conductivité connue.

En première approximation, pour des solutions de concentration faible, la conductivité est proportionnelle à la concentration de l'électrolyte. Ces capteurs conductimétriques détectent toutes les espèces ioniques présentes dans la solution, leur utilisation demande de bien connaître la composition ionique des solutions puisqu'ils n'ont aucune sélectivité intrinsèque.

La mesure de conductance ne peut être effectuée en courant continu, car il se produirait alors une polarisation des électrodes et une électrolyse entraînant une variation de résistance. Il est donc indispensable de réaliser la mesure en courant alternatif de fréquence suffisamment élevée pour éliminer ces effets perturbateurs. Pour les solutions faiblement conductrices, dont la conductivité est inférieure à quelques microsiemens, on emploie de préférence des fréquences de mesure faibles : 50 Hz par exemple. Pour les solutions fortement conductrices, dont la conductivité est supérieure à quelques millisiemens, des fréquences plus élevées sont employées : 10 kHz. Pour les solutions de conductivité moyenne, on utilise des fréquences comprises entre 102 et 103 Hz. La conductivité d'un électrolyte dépend de sa température ; lorsqu'on désire comparer, par mesure directe, les valeurs de conductivité de différentes solutions, en vue de déterminer leurs concentrations, il faut effectuer toutes les mesures à la même température.

c. Capteurs potentiométriques

Cette famille regroupe les électrodes ionosensibles (ISEs) et les transistors chimiques à effet de champ (ChemFETs). Les plus populaires et les plus anciens des capteurs potentiométriques sont les électrodes ion sensibles (EIS) [15].

c.1.Principe

Le principe de fonctionnement des électrodes ionosensibles repose sur la mesure de la différence de potentiel entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence qui se développe à travers une membrane sensible. Grâce à la loi de Nernst, il est alors possible de connaître la concentration de l'espèce à détecter, le signal étant directement proportionnel au logarithme de la concentration [19]. Les transducteurs potentiométriques ont un grand domaine d'applications (détection des cations et anions des métaux, pH, pCl, pNO₃, pNH₄, pF, pPO₄, silice) dans de larges gammes de concentration. Néanmoins, elles sont fragiles,

relativement chères, non intégrables d'un point de vue monolithique. Elles ont enfin besoin de maintenances régulières et ont une résistance de sortie très élevée. C'est la méthode la plus importante en pratique, car elle est à la base du fonctionnement de la majorité des électrodes à membranes sélectives (sélection d'une espèce ionique présente dans une solution parmi d'autres).

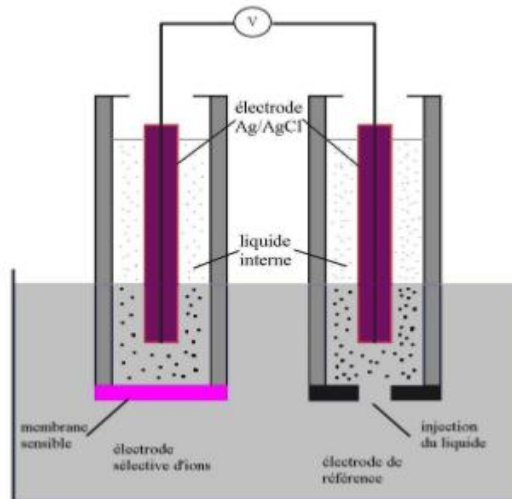


Figure (I.10). Principe de la potentiomètre à électrode sélective d'ions.[17]

Les méthodes potentiométriques et ampérométriques rentrent dans la discipline appelée « l'électrochimie » [20]. L'électrochimie est basée sur l'équation de Nernst qui relie la différence de potentiel entre une électrode de référence, et une électrode immergée dans une solution qui contient un couple redox, aux activités réactives des espèces contenues dans cette solution, de manière logarithmique.

Cette équation peut s'écrire sous la forme :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (5)$$

Où

E est le potentiel d'équilibre de l'électrode.

E^0 est le potentiel standard du couple redox mis en jeu.

R est la constante des gaz parfaits, égale à 8,314570 J/mol K.

T la température en kelvin.

n est le nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction.

F est la constante de Faraday, égale à $96\,485\text{ C/mol} = 1\text{ F}$.

$a(\text{ox/red})$ l'activité chimique de l'oxydant et du réducteur.

Or, à température ambiante (25°C) :

$$\left(\frac{RT}{F}\right) \ln 10 \approx 0.05 \quad (6)$$

En assimilant les activités chimiques aux concentrations et en remplaçant l'équation (6) dans (5)

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad (7)$$

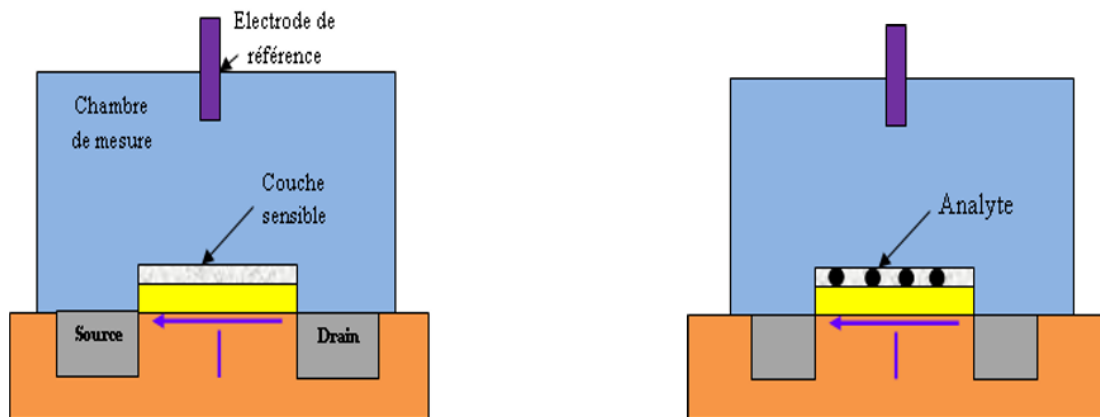
Avec $[\text{ox}]$ la concentration de l'oxydant, et $[\text{red}]$ la concentration du réducteur.

Deux méthodes potentiométriques sont utilisées :

La première utilise le principe de mesure de potentiel d'électrode ; elle se sert de deux électrodes, l'une fixe sert de référence (électrode au Calomel ou électrode en argent pour les plus utilisées) [20], et l'autre sur laquelle est fixé le ligand (le bio récepteur). Une variation de ce potentiel est possible lors des réactions entre le ligand et l'analyté.

Donc, une membrane perméable à un ion ou au ligand peut être insérée entre l'électrode et la solution afin de rendre le capteur sélectif à un type d'ion et former une ISE (Ion Selective Electrode) [21], pour la détection des ions H_3O^+ (donc du pH) par exemple [22, 23, 24].

La deuxième méthode utilisant le principe potentiométrique consiste à employer les transistors à effet de champ (FET : Field Effect transistor), dont l'électrode du haut, appelée Grille, est sensible aux charges sur sa surface. En remplaçant cette électrode par une électrode sensible aux ions (ISE), on obtient un ISFET (Ion Sensitive FET). Si une couche catalytique est intégrée sur cette électrode, il est possible d'utiliser ce principe dans les capteurs biologiques comme les ENFET [25-28] (EN pour enzymes), etc.



Figure(I.11) : Principe de fonctionnement d'un ISFET par transduction potentiométrique.[16]

5. Les ISFETs :

Depuis les années 70 une autre génération de capteurs potentiométriques a été proposée par Bergveld [29], les ChemFETs (Chemical Field Effect Transistor) à base de transistor MOS avec une grille métallique isolée. Ce type de capteur remporte un grand succès dans diverses applications comme la biologie avec les BioFETs (biological FET), les ImmunoFETs, les EnFETs (Enzyme modified Field Effect Transistor), ou encore pour la détection des ions avec les ISFETs (ion selective field effect transistor). La figure(I.12) montre un exemple de transducteur potentiométriques largement utilisé, le transistor à effet de champ sensible aux ions (ISFET). Ces transducteurs sont disponibles dans le commerce (comme les ChemFET), principalement comme capteurs de pH [30].

Le principe de détection est basé sur la variation du potentiel grille source (VGS) pour un courant drain source (IDS) donné. Ce potentiel (VGS) varie en fonction de la concentration de l'espèce à détecter grâce à la couche sensible déposée sur la grille du transistor. Les principaux atouts de ces capteurs chimiques ChemFETs sont leur compatibilité avec les microtechnologies, donc la possibilité de production de masse à faible coût, leur simplicité d'utilisation, leurs faibles dimensions et leur caractère générique.

La structure des capteurs ISFET est directement issue de la structure du transistor MOSFET, composant classique dans les circuits intégrés. Le transistor MOSFET est constitué d'un substrat silicium de dopage p (dans le cas d'un MOSFET à canal n) où sont implantées deux zones de dopage n formant le drain et la source et auxquelles sont reliées des électrodes métalliques. La zone centrale située entre drain et source est le canal. Une fine couche isolante

(SiO₂) surmonte le canal et une métallisation supérieure constitue l'électrode de grille, qui est l'électrode de contrôle de la conductivité du canal. Le principe de fonctionnement du MOSFET repose sur l'effet de champ appliqué entre la grille, l'isolant et le substrat. Lorsque la différence de potentiel entre la grille et le substrat est nulle, il ne se passe rien. Au fur et à mesure de l'augmentation de cette différence de potentiel, les charges libres, ici les trous, dans le semi-conducteur sont repoussées de la jonction semi-conducteur/oxyde, et lorsque la différence de potentiel est suffisamment grande (appelée tension de seuil) il apparaît une zone d'inversion. Cette zone d'inversion est donc une zone où le type de porteurs de charges est opposé à celui du reste du substrat, dans notre cas il s'agit des électrons créant ainsi un canal de conduction entre la source et le drain.

Les transistors ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor) sont des transistors MOS dont l'électrode de grille est remplacée par une membrane sélective d'ions, une électrode de référence et une solution analytique. La membrane sélective peut être SiO₂, Al₂O₃ [30,31], Si₃N₄ [33-34] ou Ta₂O₅ [35,36] dans le cas de détection des variations de pH.

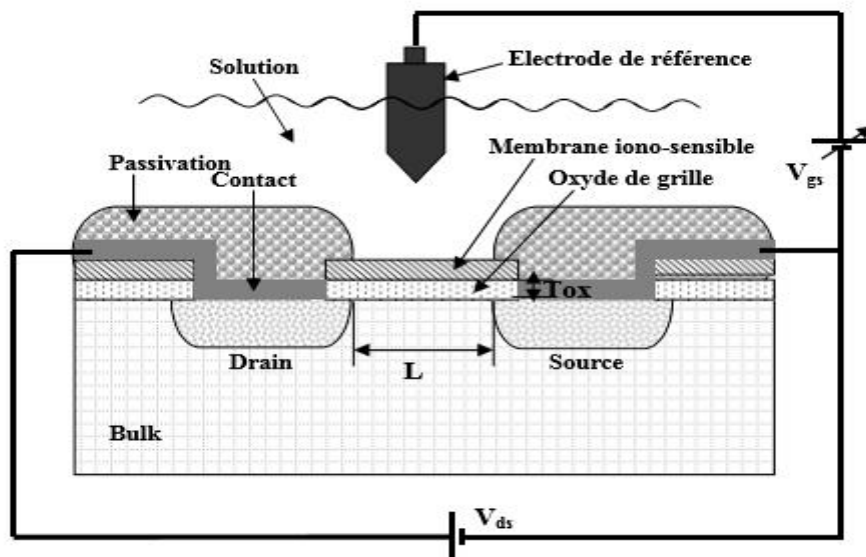


Figure (I.12). Schéma de principe d'un ISFET, [37]

6. Mesure du pH :

6.1 Définition du pH :

Le pH est lié à la concentration d'ions H₃O⁺ dans la solution. En 1909, le biochimiste danois Soren Sorensen [38] a développé l'échelle du pH qui varie de 0 à 14 figure (I.13). et introduit

la définition du pH comme l'opposé du logarithme décimal de concentration des ions $[H_3O^+]$ dans la solution :

$$pH = -\log([H_3O^+]) \quad (8)$$

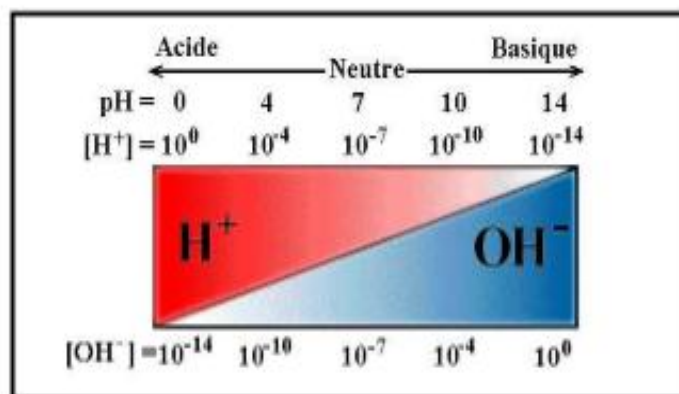


Figure (I.13). L'échelle de variation du pH, d'après [38].

Le comportement des ions ne dépend pas, en réalité, de leur concentration mais plutôt de leur activité, sauf dans le cas des solutions très diluées où il est possible de négliger la différence entre la concentration et l'activité. Donc pour les solutions très concentrées, la relation suivante rentre en rigueur : $pH = -\log([aH^+])$ où aH^+ est l'activité des ions H_3O^+

La mesure et le contrôle du pH, lié à la quantité d'ions d'hydrogène dans la solution, sont très importants en chimie (mesure de l'acidité), en biochimie ou pour les sciences environnementales. Par exemple, la mesure de l'acidité du sol joue un rôle fondamental dans la rentabilité des cultures. Les applications sont également très importantes dans le domaine médical pour la mesure du pH sanguin, du pH de l'urine ou de la salive, et encore la détection d'infection dans la cornée par la mesure de son pH. Dans le secteur agro-alimentaire, la mesure du pH permet de contrôler les processus de fabrication (fermentation, hydrolyse,...). Il existe également des applications simples de mesure du pH dans les eaux des piscines, des réservoirs, ou pour les réseaux d'eau potable.

6.2 Mesure du pH :

Plusieurs méthodes existent pour mesurer le pH : les indicateurs colorés (rouge phénol), les bandes de pH (papier pH), les méthodes à électrodes métalliques (électrode d'hydrogène [39, 40], électrode à la qui nhydrone [41] et électrode d'antimoine [42, 43]) qui utilisent le principe Potentiomètre. La majorité des pH-mètres commercialisés aujourd'hui utilisent la

différence du potentiel entre deux électrodes dans une solution, comme l'électrode de verre [44].

D'autres méthodes récentes sont développées pour la mesure du pH. Les capteurs à base de fibres optiques utilisent des molécules dont les propriétés spectrales dépendent du pH.

Les capteurs de pH sensibles à la masse sont basés sur un hydrogel changeant de masse avec le pH, et sont couplés à un capteur piézoélectrique dont la fréquence de résonance varie avec la masse.

Il existe également des capteurs de pH à base d'électrodes d'oxydes métalliques, des capteurs de pH à base de polymères sensibles au pH comme le poly pyrrole ou la poly aniline [16], des capteurs de pH à base de micro cantilevers, et finalement des transistors de type ISFET intégrant une membrane sensible au pH [16]

7. Les applications de ces capteurs chimiques

En général les capteurs chimiques sont utilisés pour détecter les espèces chimiques telles que les concentrations ioniques, le pH [16], l'oxygène, ou des espèces biologiques telles que les enzymes par exemple. Les applications de ces capteurs sont très diverses et s'adressent à des secteurs très variés, comme le synthétise la figure suivante.



Figure (I.14). Grands domaines d'application des capteurs chimiques, d'après [44].

8. Conclusion

Tous les capteurs présentent, en général, deux parties distinctes : une première partie qui a pour rôle de détecter un événement et une deuxième partie qui a pour rôle de traduire l'événement en une grandeur généralement électrique.

Pour choisir correctement un capteur, il faudra définir tout d'abord [5].

Le type d'évènement à détecter, la nature de l'évènement, la grandeur de l'évènement et l'environnement de l'évènement.

En fonction de ces paramètres on pourra effectuer un ou plusieurs choix pour un type de détection. D'autres éléments peuvent permettre de cibler précisément le capteur à utiliser :

Ses performances, son encombrement, sa fiabilité, la nature du signal délivré par le capteur (électrique, pneumatique), son prix...

Dans ce chapitre, nous avons présenté un état de l'art sur les capteurs chimiques et biologiques ainsi ce chapitre nous a permis de définir principalement les différents types des capteurs chimiques et leurs caractéristiques métrologiques.

Pour mieux comprendre le principe de fonctionnement de l'ISFET qui est un transistor MOSFET dont la grille est remplacée par une membrane chimiquement sensible aux ions H⁺, il faut bien savoir tout d'abord connaître le principe de fonctionnement du transistor MOSFET, ce qui va faire l'objet du chapitre suivant.

Chapitre II

Les capteurs de pH ISFET : mise en équations

1.Introduction

La plus part des capteurs sont fabriqués à base de transistors de type MOS (MétalOxyde-Semi-conducteur).

Le capteur de pH-ISFET (Ion Selective or Sensitive Field Effect Transistor) est issu du transistor MOSFET dont la grille est remplacée par une membrane chimiquement sensible aux ions H⁺ en contact direct avec la solution à étudier.

Dans ce deuxième chapitre, nous présenterons brièvement la structure et le principe du MOSFET puis, nous étudierons les différentes théories développées sur les capteurs ISFETs, le principe de fonctionnement physico-chimique, les phénomènes physicochimiques à l'interface Electrolyte-Isolant-Solide et le principe de mesure.

2.Structure et principe de fonctionnement d'un transistor MOSFET

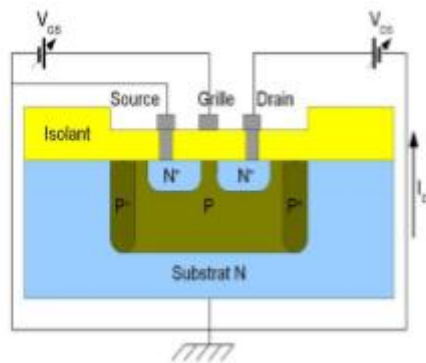
Le MOSFET de type N est constitué de trois éléments : une grille métallique, un diélectrique et un semi-conducteur.

Le semi-conducteur est composé de deux caissons (drain et source) fortement dopés en charges négatives (caissons N⁺) dans un substrat dopé en charge positive (P).

Le diélectrique assure l'isolation électrique entre le semi-conducteur et la grille métallique de commande. La conduction de courant entre le drain et la source est commandée par la grille, la tension appliquée sur la grille va créer une inversion du substrat en surface (type P type N), ce qui aura comme effet : la création d'un canal conducteur de type N entre les caissons drain et source. Ce canal va permettre, la conduction de courant entre drain et source en fonction de la tension drain-source appliquée. Ainsi la condition nécessaire à la conduction de courant dans un transistor MOS, est que la tension appliquée à la grille V_G doit être suffisamment élevée pour garantir l'inversion de charge sous l'isolant. La tension, à partir de laquelle il y a inversion, est appelée tension de seuil V_T et elle est fonction des paramètres technologiques du transistor (dopage, capacité,...).

Le transistor possède trois régimes de fonctionnement, bloqué, linéaire et saturé.

- 1) Lorsque $V_{GS} < V_T$ le transistor est dit "bloqué". Les trous sont repoussés vers le substrat et aucun courant ne peut circuler dans le canal entre la source et le drain.
- 2) Lorsque $V_{GS} \geq V_T$, les trous du substrat dans le canal seront repoussés pour laisser la place aux porteurs, les électrons. Le courant drain-source varie linéairement avec la tension drain-source V_{DS} , le transistor est dans le régime linéaire.
- 3) A partir d'une certaine valeur de tension entre le drain et la source nommée V_{DSa} , le courant ne varie plus et atteint une valeur de saturation I_{DSat} , c'est le régime "saturé". Ainsi d'un point de vue théorique le courant drain-source est donné par les relations ci-dessous [8, 28] :



Figure(II.1): Description de la structure du MOSFET.

Régime linéaire ($V_{DS} < V_{GS} - V_T$):

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu_{eff} C_{OX} (V_{GS} - V_T - \frac{1}{2} V_{DS}) V_{DS} \quad (9)$$

Régime saturé ($V_{DS} > V_{GS} - V_T$):

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu_{eff} C_{OX} (V_{GS} - V_T)^2 \quad (10)$$

Avec :

W : largeur du canal,

L : longueur du canal,

μ_{eff} : Mobilité des porteurs de charge (électrons) dans le canal,

C_{OX} : Capacité de l'oxyde de grille,

V_{GS} : Tension grille-source,

V_T : Tension de seuil,

V_{DS} : Tension drain-source.

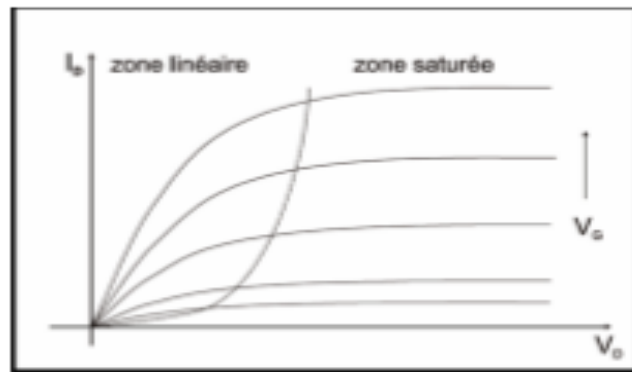


Figure (II.2): Variation du courant de drain en fonction de la tension de drain V_D à tension de grille V_G constante.

L'équation qui régit la tension de seuil d'un MOSFET s'écrit :

$$V_T = \frac{\Phi_m - \Phi_{si}}{q} - \frac{Q_{SS} + Q_{ox} + Q_B}{C_{ox}} + 2\Phi_F \quad (11)$$

Avec :

Φ_M : Travail de sortie du métal,

Φ_{SI} : Travail de sortie du silicium,

q : Charge d'un électron,

Q_{SS} : Charge à l'interface oxyde-silicium,

Q_{OX} : Charge dans l'oxyde,

Q_B : Charge dans la couche de déplétion du substrat,

Φ_F : Potentiel différentiel entre le niveau de Fermi de silicium dopé et intrinsèque.

Généralement, le substrat et la source sont reliés au même potentiel, à savoir la masse ($V_{SB}=0$). Dans certains cas la différence de potentiel éventuel entre la source et le substrat peut influencer la valeur de la tension de seuil.

$$V_T = V_{T0} + \gamma(\sqrt{2\phi f + V_{BS}} - \sqrt{2\phi f}) \quad (12)$$

Avec :

$$V_{T0} = V_{BP} + 2\phi f + \gamma\sqrt{2\phi f} \quad (13)$$

ΦF : est la différence de potentiel entre le niveau de Fermi E_F du silicium dopé et son niveau intrinsèque E_i .

$$\Phi f = \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{Na}{ni} \right) \quad (14)$$

V_{BP} : C'est la tension de bande plate elle est donné par l'équation suivante:

$$V_{BP} = \frac{\phi_m - \phi_{si}}{q} - \frac{Q_{SS} + Q_{OX}}{COX} \quad (15)$$

$$\phi_{ms} = \left(X + \frac{eg}{2} + \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{Na}{ni} \right) \right) - \phi_m \quad (16)$$

2. Structure et principe de fonctionnement d'un ISFET

Les capteurs chimiques ISFET mis au point au début des années 1970 par Bergveld, qui a développé un nouveau procédé électronique permettant de mesurer le changement du pH due à l'activité des ions dans un milieu électrochimique et biochimique par un décalage correspond dans la tension de seuil du dispositif en modifiant le potentiel électrolyte isolant [29].

La structure de base d'un ISFET est similaire à celle d'un MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor), avec une électrode de grille remplacée par une membrane sélective appelée la couche "ionosensible" (Si_3N_4 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 ,...).

La surface de cette membrane constituant en partie l'isolant de la grille interagit avec les ions H_3O^+ présents dans le liquide ; en conséquence, une variation du pH affecte la tension de seuil de l'ISFET en modifiant le potentiel électrolyte-isolant [30].

Le principe de fonctionnement du capteur chimique ISFET est donc basé sur le piégeage d'ions au niveau de la couche sensible. Les charges piégées induisent une variation du potentiel chimique ψ et donc de la tension de seuil du transistor V_T .

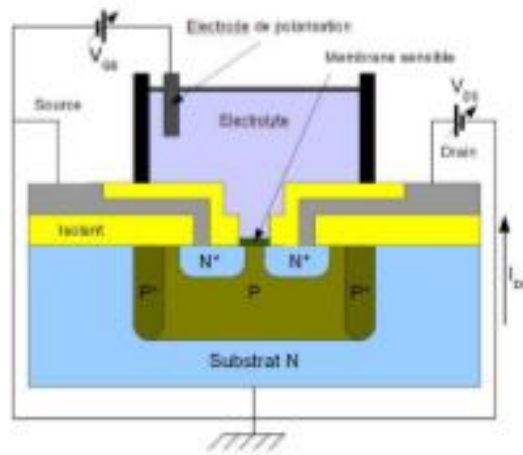


Figure (II.3): Description de la structure de l'ISFET

La tension de seuil va donc être fonction des caractéristiques chimiques, et elle peut être écrite sous la forme :

$$V_T = E_{ref} - \Psi_0 + \chi^{sol} - \frac{\Phi_{si}}{q} - \frac{Q_{SS} + Q_{ox} + Q_B}{C_{OX}} + 2\Phi_F \quad (17)$$

Avec :

E_{ref} : Potentiel d'électrode de référence,

Ψ_0 : Potentiel électrochimique de la solution,

χ_{sol} : Potentiel de surface du solvant.

Dans l'équation (II-9) tous les paramètres peuvent être fixés, excepté le terme Ψ_0 , qui dépend du pH de la solution, ainsi on peut ramener l'équation de la tension de seuil V_T à :

$$V_T = V_{T0} + \Psi_0 \quad (18)$$

Avec :

$$V_{T0} = E_{ref} + \chi^{sol} - \frac{\Phi_{si}}{q} - \frac{Q_{SS} + Q_{ox} + Q_B}{C_{OX}} + 2\Phi_F \quad (19)$$

4. Principe physico-chimique de la détection des ions hydrogène

La plupart des électrolytes sont à base des solutions aqueuses. Le potentiel électrostatique Ψ_0 développé, est le seul terme qui dépend réellement du pH de la solution électrolyte résultant

de l'interaction de la surface de la membrane ionosensible avec les ions d'hydrogène présents dans l'électrolyte [31].

4.1. L'électrolyte

L'eau est un solvant polaire, ce qui signifie que ces molécules ne sont pas symétriquement chargées, c'est cette polarité des molécules qui lui permet de se décomposer. D'une façon générale, la conduction dans un électrolyte est induite lorsqu'on applique une polarisation à partir d'un circuit électronique [32].



L'équation (20) est gouvernée par la constante d'équilibre, donnée par l'expression suivante:

$$Keq = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (21)$$

L'ajout d'un acide ou base va provoquer une modification d'équilibre entre la concentration des ions H^+ et OH^- .

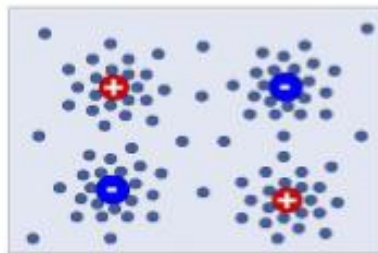


Figure (II.4): Ions libres dissous entourées de molécules d'eau [32].

4.2. Détermination du potentiel chimique Ψ_0

Le principe physico-chimique de détection de l'ISFET est basé sur le cas d'une électrode idéalement bloquante. Dans le cas où aucune charge ne pourrait traverser l'interface électrode-électrolyte, il apparaît à cette interface une région très dense en ions, épaisse de quelques angströms, qui est le siège de réactions électriques et chimiques. L'accumulation de ces charges modifie le comportement de cette interface qui devient alors analogue à un condensateur. Plusieurs modèles ont été développés pour rendre compte et expliquer les phénomènes électrostatiques qui ont lieu à l'interface Electrolyte/Isolant/Solide. Pour expliquer le fonctionnement de cette structure, la théorie du « Site Binding » semble être à l'heure actuelle la seule théorie utilisée [34-35].

4.3. Etude de l'interface Electrolyte/Isolant

Du fait de la dimension finie des ions et des molécules de solvant dans une solution électrolytique, il apparaît une différence de potentiel entre les zones de charge d'espace d'un système isolant-électrolyte. Ainsi, dans un système à électrode idéalement bloquante, la zone de charge d'espace est formée de plusieurs couches de structures différentes qui définissent la double couche électrique de HELMHOLTZ. La capacité de cette double couche est fonction du potentiel. Pour une électrode chargée négativement, la distribution des espèces est présentée de façon simplifiée sur la figure 19. La distribution du potentiel dans la couche diffuse est décrite par le modèle de GOUY-CHAPMAN-STERN [35,36].

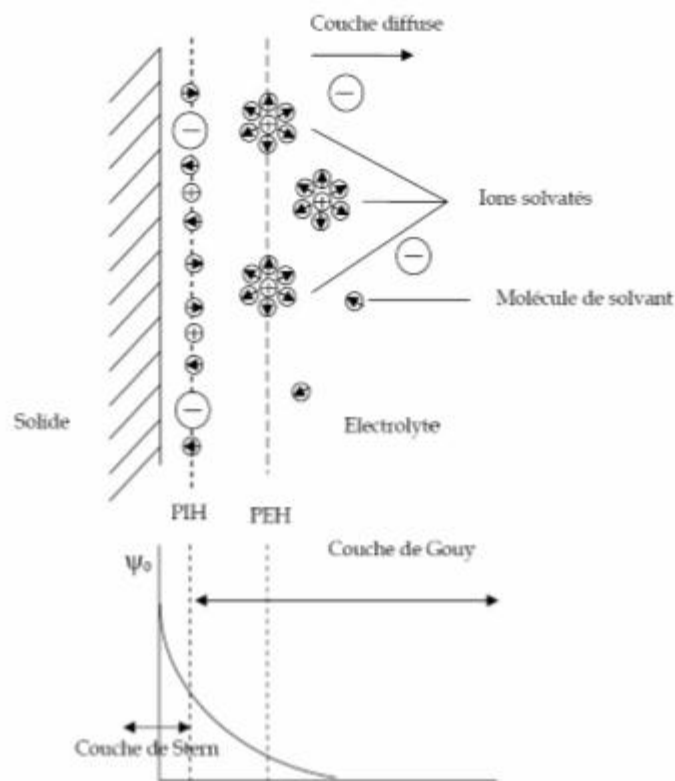


Figure (II.5):Redistribution du potentiel et de la charge à l'interface solide/électrolyte[8].

Ce modèle considère trois régions :

La première région, la plus proche du solide est appelée couche interne. Elle contient les molécules du solvant et certaines espèces (ions ou molécules) dont on dit qu'elles sont spécifiquement adsorbées. Cette région s'étend jusqu'au lieu des centres électriques des ions spécifiquement adsorbés appelé plan interne d'HELMHOLTZ (PIH). Dans la littérature, cette

couche interne est aussi appelée couche de HELMHOLTZ. L'orientation des dipôles dépend de la charge de l'électrode [36,37].

STERN a amélioré ce modèle en tenant compte de la taille des ions solvates et en considérant que ceux-ci ne pouvaient s'approcher de la surface que jusqu'au plan interne d'Helmholtz (PIH). La deuxième couche appelée couche de Stern est réservée aux ions solvates. Donc la seconde région est limitée par le plan externe d'Helmholtz (PEH) et le PIH. Le PEH est défini par la distance minimale entre le lieu des centres de charge des ions solvates et la couche d'ions spécifiquement adsorbés [37,38]. La chute de potentiel entre l'électrode et la solution dans ce cas est linéaire et l'interface est équivalente du point de vue électrique à un condensateur plan parallèle.

La troisième région qui s'étend du plan externe de HELMHOLTZ jusqu'au sein de l'électrolyte est appelée couche diffuse. Cette couche, comprend les ions non spécifiquement adsorbés. Cette couche diffuse est comparable à la zone de charge d'espace

des MOSFET, l'extension de cette couche dépend du potentiel et de la concentration en ions de l'électrolyte.

A partir de ce modèle, il a été montré que le champ électrique était constant et que le potentiel variait linéairement dans la couche compacte. La capacité de ce système est donc équivalente à la mise en série de la capacité de la couche diffuse et de la capacité de la couche compacte.

La relation entre le potentiel électrique $\varphi_0(x)$ à une distance x du plan PEH et la densité de charge d'espace $\rho(x)$ est donc :

$$\frac{d^2 \varphi_0(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (22)$$

Où : ε_r est la permittivité de l'eau et ε_0 celle du vide. La distribution des ions dans la double couche sous l'action du potentiel et de l'agitation thermique est décrite par la statistique de Boltzmann :

$$C_i(x) = C_{i0} \cdot \exp\left\{-q_i \frac{\varphi_0(x)}{KT}\right\} \quad (23)$$

Où : C_i et q_i sont respectivement la concentration et la charge de l'ion (i). La densité de charge est :

$$\rho(x) = \sum_i q_i \cdot C_i = \sum_i q_i C_{i0} \cdot \exp\left\{-q_i \frac{\varphi_0(x)}{KT}\right\} \quad (24)$$

La combinaison des équations (II-15) et (II-16) conduit à l'équation Poisson-Boltzmann :

$$\frac{d^2 \varphi_0(x)}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_i q_i C_{i0} \cdot \exp\left\{-q_i \frac{\varphi_0(x)}{KT}\right\} \quad (25)$$

Pour un électrolyte symétrique, dans lequel les ions ont une charge de valeur absolue q:

$$q^+ = q^- = q$$

$$C^+ = C^- = C$$

Il est possible d'intégrer l'équation (25) comme conditions aux limites :

$$\varphi_0(x) = \varphi_0 d \quad \text{à } x=0 \quad (26)$$

$$\rho_0(x) = 0 \quad , \quad \text{donc } \frac{d\varphi_0(x)}{dx} = 0 \quad \text{à } x \rightarrow \infty \quad (27)$$

La solution de l'équation (26) est alors donnée par :

$$\frac{d\varphi_0(x)}{dx} = -\frac{\left(\frac{8 \cdot KTC}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}\right) 1}{2} \cdot \sinh\left(q \frac{\varphi_0(x)}{2KT}\right) \quad (28)$$

En utilisant la loi de Gauss, on obtient la charge de la couche diffuse :

$$\sigma_d = -\frac{(\varepsilon_0 \varepsilon_r KTC) 1}{2 \sinh\left(q \frac{\varphi_0(x)}{2KT}\right)} \quad (29)$$

Il est maintenant possible de calculer la capacité différentielle Cd de la couche diffuse en différenciant l'équation précédente :

$$Cd = \frac{d\sigma_d}{d\varphi_{0d}} = -\frac{\left(\frac{2q2\varepsilon_0\varepsilon_r C}{KT}\right) 1}{2} \cdot \cosh\left(\frac{q\varphi_0 d}{2KT}\right) \quad (30)$$

Cette capacité diffuse, qui varie avec la concentration passe par un minimum. Cd croît rapidement de part et d'autre de ce minimum. Stern, en tenant compte de la taille finie des ions, et du fait qu'ils ne peuvent approcher la surface qu'à une distance finie, a montré que la capacité est en réalité constituée de deux composantes montées en série [35]:

- une capacité indépendante du potentiel correspondant à la capacité des charges portées par le plan externe d'Helmholtz,
- une capacité en forme de V correspondant à la capacité de la charge réellement diffuse.

4.4. Etude de la structure Electrolyte/SiO₂/Silicium

Dans la pratique, la sensibilité au pH mesurée par un ISFET est inférieure à la valeur prédite par la loi de Nernst. Un phénomène chimique propre aux membranes sensibles formées à partir de couche de SiO₂ est responsable de cette dérive. Il n'y a plus d'équilibre thermodynamique entre les ions dans l'isolant et les ions dans l'électrolyte, par conséquent la loi de Nernst n'est plus applicable. La théorie du "site-binding", inspirée des travaux de Bousse, explique le procédé qui se produit à l'interface isolant-électrolyte [37,38].

Ce modèle considère les groupes Si-OH sur la couche d'oxyde comme des centres actifs dont la charge varie proportionnellement aux ions présents à la surface de l'ISFET. Ces centres actifs sont responsables de la formation de la double couche électrique décrite par la théorie de GOUYCHAPMAN-STERN et donne le potentiel à l'interface oxyde électrolyte.

Les ions H₃O⁺ et OH⁻, présents dans une solution aqueuse sont appelés « ions déterminants le potentiel ». Ces ions sont responsables de l'état de charge à l'interface SiO₂/électrolyte. Au contact de la solution aqueuse, des groupements silanols (SiOH) se forment à la surface de l'isolant. Ces groupements peuvent être, suivant le pH de la solution, chargés positivement, chargés négativement ou neutres. Le pH particulier pour lequel la surface de la membrane a zéro charge est appelé « pH au point de charge nulle » pH_{pcn} (PCN : souvent désigné par PZC pour « Point of Zéro Charge »). La présence de ces groupements de charges amène une correction de l'équation de Nernst habituellement utilisée en électrochimie. La figure II.7 illustre les trois différents types de groupements silanols à la surface d'une membrane.

L'augmentation du pH de la solution au-dessus du PZC conduit à une charge négative (Si-O-) et la capacité d'échange cationique augmente. Par contre en diminuant le pH au-dessous

du PZC, il y a apparition d'une charge positive (Si-O-H_2^+) et la capacité d'échange anionique augmente.

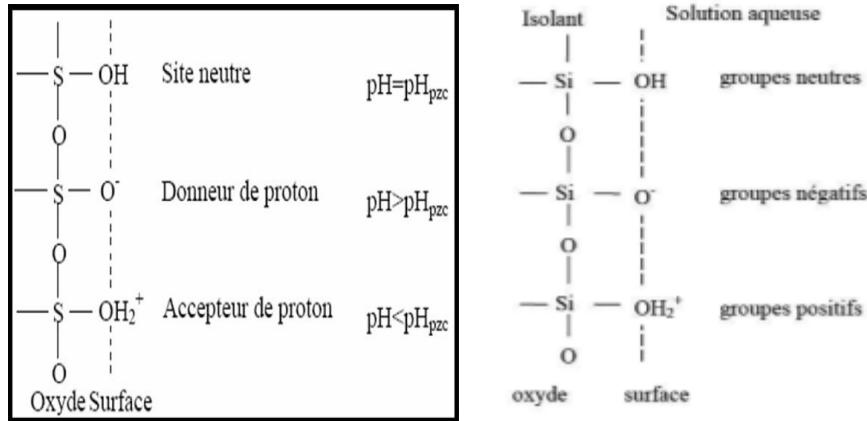


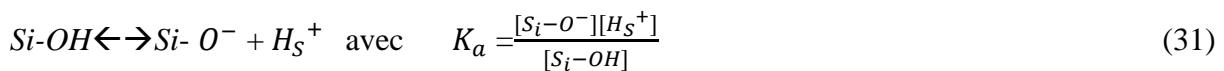
Figure (II.6): Représentation schématique de la théorie du "site-binding"[8].

Le pH dépend de la charge en surface. Ce "site binding model" a été adapté par Bousse pour le pH-ChemFET avec la grille en SiO_2 [39].

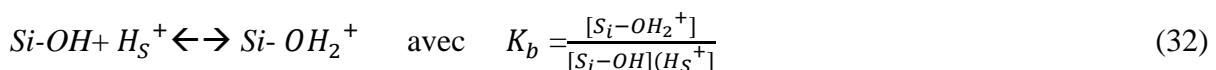
Bousse et al ont également développé une théorie pour le pH-ChemFET dans laquelle interviennent les deux paramètres pH_{pcn} (pH au point de charge nulle) et B (terme correctif) dérivés des modèles de dissociation des sites et de double-couche [40]. Les mécanismes d'accumulation de la charge en surface du diélectrique se présentent comme un équilibre thermodynamique entre les groupes SiOH en surface et les ions H_3O^+ en électrolyte.

Les réactions de dissociation des sites silanols sont décrites par les équations d'équilibre suivantes :

A $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, nous avons



A $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, nous avons



Où K_a et K_b sont les constantes de dissociation, $[\text{H}_S^+]$ est la concentration des protons à la surface du SiO_2 , et $[\text{H}^+]$ est la concentration d'ions d'hydrogène dans l'électrolyte, qui peut être liée à la précédente par la statistique de Boltzmann :

$$[H_S^+] = [H^+] \exp\left(-\frac{q\psi_0}{KT}\right) \quad (33)$$

La théorie du site binding permet ainsi de montrer que :

$$[H^+] = \left(\frac{K_a}{K_b}\right) \frac{1}{2} \left(\exp\left(-\frac{q\psi_0}{KT}\right) F(\varphi_0)\right) \quad (34)$$

En prenant le logarithme de l'équation précédente, on aboutit à :

$$pH = -\log\left(\frac{K_a}{K_b}\right) \frac{1}{2} - \frac{q\varphi_0}{KT(\ln 10)} - \log F(\varphi_0) \quad (35)$$

Ainsi, en isolant le potentiel φ_0 , on obtient :

$$\frac{q\varphi_0}{KT} + G(\varphi_0) = \ln 10 \cdot (pH_{pzc} - pH) \quad (36)$$

Avec

$$pH_{pzc} = -\frac{1}{2} \log\left(\frac{K_a}{K_b}\right) \quad (37)$$

Donc

$$\psi_0 = 2.303 \frac{KT}{q} \frac{\beta + 1}{\beta} (pH_{pzc} - pH) \quad (38)$$

β est un facteur de sensibilité qui caractérise l'interface isolant/électrolyte, et il est donné par :

$$\beta = \frac{2q^2 N_s}{\left(\frac{K_a}{K_b}\right)^{1/2} C_{DL} KT} \quad (39)$$

Avec C_{DL} est la capacité de l'interface à double couche électrolyte/oxyde. K est la constante de Boltzmann, q la charge élémentaire, et T la température en Kelvin. N_s est la densité totale des sites à l'interface SiO_2 /électrolyte et est égale à :

$$N_s = [S_iOH] + [S_iO^-] + [S_iOH_2^+]$$

La sensibilité peut s'écrire sous la forme suivante :

$$S = \left| \frac{d\varphi_0}{dpH} \right| = \ln 10 \frac{KT}{q} \frac{\beta}{\beta + 1} \quad (40)$$

Pour un bon isolant, le facteur β est très grand devant 1, et à une température ambiante de 300K, le quotient $\frac{\beta}{\beta+1}$ est égal à 1, et la sensibilité est Nernstienne ($S = 59,5 \text{ mV/pH}$).

4.6. Détection du pH

Le capteur pH-ChemFET avec la grille SiO₂ possède une sensibilité faible et subNernstienne de 30 mV/pH. L'amélioration des propriétés des micro-capteurs pHChemFETs passe par l'investigation et l'optimisation des matériaux de détection et de leur dépôt sur la grille SiO₂. De nombreuses membranes sensibles aux ions hydrogène (généralement ce sont des matériaux non-organiques) ont été élaborées afin d'améliorer la sensibilité, la sélectivité, la stabilité et la durée de vie. Notons les principales membranes sensibles aux ions hydrogène et leurs caractéristiques:

- Le nitrure de silicium (Si₃N₄) : le capteur pH-ChemFET avec la grille diélectrique SiO₂/Si₃N₄ est caractérisé par un court temps de réponse, un faible courant de fuite et une sensibilité quasi-Nernstienne (autour de 50 -56 mV/pH). Ce matériau qui est bien connu et maîtrisé dans la technologie des circuits intégrés (IC) a été parmi les premiers impliqués dans les capteurs chimiques [41]. Généralement, cet isolant est obtenu par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD) [42,43].
- L'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) : la sensibilité de cette membrane est autour de 53 -56 mV/pH, néanmoins les capteurs pH-ChemFETs avec la couche SiO₂/Al₂O₃ possèdent une importante dérive temporelle. La couche sensible est habituellement obtenue par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Cependant, il existe une technique alternative de dépôt par laser pulsé (Pulsed Laser Deposition PLD) qui est chargée d'améliorer la sensibilité du capteur ainsi que sa stabilité temporelle par une meilleure qualité des couches obtenues [45].
- L'oxyde de tantale (Ta₂O₅) : cette couche diélectrique est prometteuse pour la détection des ions hydrogène. Elle possède une bonne sensibilité de 58 – 59 mV/pH et une petite dérive temporelle de 0,03 – 0,05 pH/jour. Les membranes de Ta₂O₅ ne sont pas sélectives aux ions potassium K⁺, calcium Ca²⁺ et sodium Na⁺. Ce matériau est déposé soit par pulvérisation radiofréquence RF [45], soit par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [46].

Pour aller plus loin, notons que les matériaux conducteurs tels que Pt, TiN sont également sensibles aux ions hydrogène. On peut citer ici d'autres types d'oxydes sensibles aux ions hydrogène: TiO_2 , PtO_2 , Ir_2O_3 , OsO_2 , SnO_2 , WO_3 , ZrO_2 ou encore le silicium amorphe hydrogéné, le carbone structure diamant, etc. Leur sensibilité au pH est autour de 55 mV/pH. Cependant, elles ne sont pas trop utilisées.

Les membranes organiques qui sont répandues pour la détection de divers types d'ions sont rarement utilisées pour la détection du pH. Wakida & al ont proposés d'utiliser la couche sensible à base d'amines ternaires (tridodecylamine, methyldioctadecylamine) pour détecter des ions hydrogène. Son rôle consiste à diminuer l'interférence de la force ionique et des charges contaminant la surface. Généralement, ces membranes fonctionnent dans la gamme du pH [2-9], elles ont un coefficient important de non-linéarité et une faible adhérence aux surfaces diélectriques. Ce type de capteurs pH-ChemFETs est destiné à des applications spécifiques.

le caractère générique de la structure pH-ChemFET permettra leur adaptation à la détection d'autres types de cations et d'anions comme K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , NH_4^+ , NO_3^- , etc.... est habituellement basée sur des membranes organiques [47, 48].

4.7. Principe de mesure

Le principe de mesure est le suivant : la valeur du courant de drain (I_{ds}) est maintenue constante à une valeur I_0 au moyen d'un asservissement électronique. Si la valeur du pH de la solution change, la tension de seuil de l'ISFET (V_T) change ainsi que le courant de drain. La rétroaction électronique rajuste la tension fixée par l'électrode de référence de telle manière que le courant de drain soit maintenu constant à la valeur I_0 . L'écart entre la nouvelle tension de grille (V_{pH2}) et l'ancienne (V_{pH1}) est proportionnel à la variation de pH (figure 21).

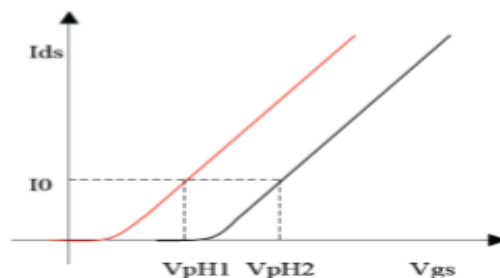


Figure (II.7): Réponse au pH d'un capteur ISFET. Variation de la tension de seuil pour des mesures $I_{DS}(V_{GS})$ effectuées dans deux solutions différentes.[16]

Ainsi, la sensibilité au pH est déterminée de la manière suivante

$$S = \left| \frac{d\varphi_0}{dpH} \right| = \left(\frac{V_{pH2} - V_{pH1}}{pH2 - pH1} \right) \quad (41)$$

6.1. Avantages des capteurs ISFET : [16]

Ces dispositifs présentent plusieurs avantages par rapport à des électrodes sélectives d'ions classiques:

- Les ISFETs sont très robuste et durable. Contrairement à de nombreux capteurs classiques.
- Les ISFETs sont produits en série avec des circuits intégrés (plusieurs puces dans une même tranche de silice), ce qui les rend très petit et économique.
- les ISFETs peuvent être stockés au sec et nécessitent peu d'entretien de routine.
- Les ISFETs peuvent être utilisés sur une très large gamme de température et ils sont stérilisable.
- le calcul et la détection peuvent être réalisés sur la même puce avec un système électronique de transformation et de stockage d'informations.
- Il est possible d'obtenir un capteur polyfonctionnel pour une détection multiple, pour des applications médicales par exemples grâce à une combinaison de membranes.
- La surface isolante de l'ISFET contient des groupes réactifs, qui peuvent être utilisés pour la fixation covalente de molécules organiques et de polymères. ISFET peuvent donc être converti en biocapteurs et de dispositifs bioélectronique. Ces dispositif qui sont maintenant considérés comme outils prometteurs en médecine, la biotechnologie, le contrôle de l'environnement, de l'agriculture, de la nourriture industrie et la défense.

6.2. Inconvénients des ISFETs : [16]

Dérive: Comme il a été mentionné ci-dessus, un des avantages des ISFETs est leur utilisation en milieu médical. Il est donc nécessaire que les mesures soient d'une grande précision et donc ne dérivent pas. Malgré les efforts entrepris, la dérive demeure toujours plus élevée que celle des électrodes de verre. Le mécanisme de ces dérives est différent pour chaque matériau. Il semble cependant que l'origine en soit le diélectrique qui contiendrait des charges mobiles. Ces charges mobiles sous l'action du champ électrique régnant dans la structure, seraient entraînées, créant ainsi un phénomène de dérive. Puisque les électrodes de verre possèdent des charges mobiles mais pas de champ électrique, leur dérive demeurera donc beaucoup plus faible.

- Vieillessement: Les matériaux organiques sont généralement plus susceptibles à la dégradation physique que les matériaux inorganiques. Les mécanismes de dégradation sont de différentes natures comme thermique, mécanique, humidité et chimique...
- Durée de vie: Un autre problème, est le faible temps de vie des ISFETs par rapport aux électrodes. L'origine est soit due à l'encapsulation, soit due à une diminution de la sensibilité pour les ions recherchés.
- Effets interférents : Les ISFETs étant constitués d'un matériau semi-conducteur, celui-ci va entraîner certains problèmes sur la tension de grille: influence de la température, influence de la lumière (effet photoélectrique). Toutefois en travaillant avec un système de mesure différentielle, on devrait diminuer voire même annuler ces effets.

7. Conclusion

Un capteur chimique de type ISFET a une structure de base similaire à un transistor MOSFET, le rôle d'un capteur ISFET est défini à partir de sa couche chimiquement sensible. Donc, seules les propriétés chimiques des couches ionosensibles déterminent les caractéristiques du capteur chimique ISFET telle que la sensibilité et la sélectivité. Chapitre II Extension de fonctionnement du MOSFET au capteur ISFET En plus de leur bonne sensibilité, leur temps de réponse court, l'avantage majeur de ce type de capteur est la compatibilité avec la technologie de fabrication de silicium, on peut créer plusieurs modèles des capteurs pour différentes détections d'ions, grâce aux techniques de modélisation en microélec

Chapitre III

résultats de la simulation

1.Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter le macro modèle de l'ISFET. Effectivement en utilisant les équations du pH-ISFET développé au chapitre II, le modèle du capteur est implémenté grâce à une netlist de PSpice et créer alors un composant de bibliothèque LTSpice.

Nous simulerons après, grâce à un circuit de caractérisation, la dépendance des deux caractéristiques (la caractéristique de transfert et la caractéristique de sortie) avec le PH.

Ensuite le fonctionnement du capteur sous un circuit d'instrumentation qui peut être associés à un pH-ISFET pour la détection et la mesure de l'activité ionique d'une solution sera étudié.

2.Macro modélisation du capteur pH-ISFET [15]

Le modèle de pH-ISFET est un modèle SPICE basé sur le modèle du MOSFET, A partir du modèle SPICE "level 2" du transistor MOSFET, un modèle du pH-ISFET est développé par l'introductions de l'équation de la tension de seuil du transistor MOS qui a été remplacée par l'équation exprimant la tension de seuil pour l'ISFET. Les termes de cette équation liés au silicium (potentiel de Fermi, densité de charge,...) sont maintenus puisque l'ISFET est réalisé aussi dans du silicium. La modification concerne les termes spécifiques au pH-ISFET, comme le potentiel de l'électrode de référence, le potentiel de surface du solvant, le potentiel électrochimique de la solution. Les paramètres sensibles à la température sont définis pour étudier leurs influences.

La figure (IV-I) représente le modèle d'un circuit électrique équivalent de pH-ISFET. Constitué d'un transistor NMOS à grille isolée dont il a une longueur de canal $L = 30 \mu\text{m}$ et une épaisseur d'oxyde $T_{ox} = 100\text{nm}$, associé à une couche sensible (membrane) de Si_3N_4

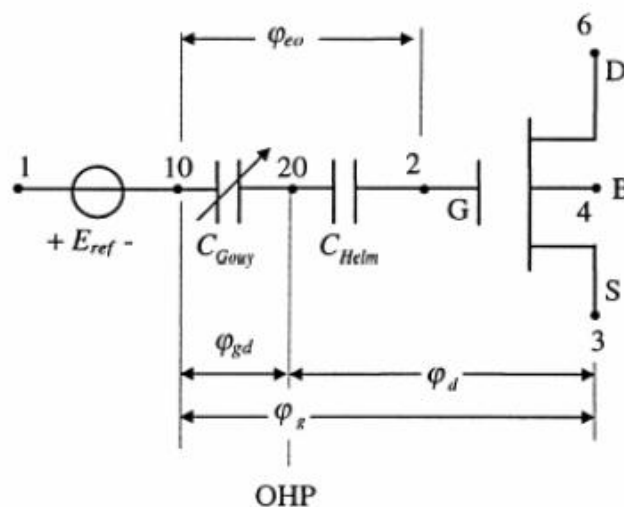


Figure (III.1): Présentation schématique d'un ISFET [47]

La figure IV-2 représente le composant ajouté à la bibliothèque du simulateur LTSPICE après implémentation par un sub-circuit [47] écrit en langage PSPICE.



Figure(III.2): ISFET comme composant de la bibliothèque LTSPICE.

Où :

6 : Le drain

1 : l'électrode de référence

3 : La source

4 : bulk (Le substrat)

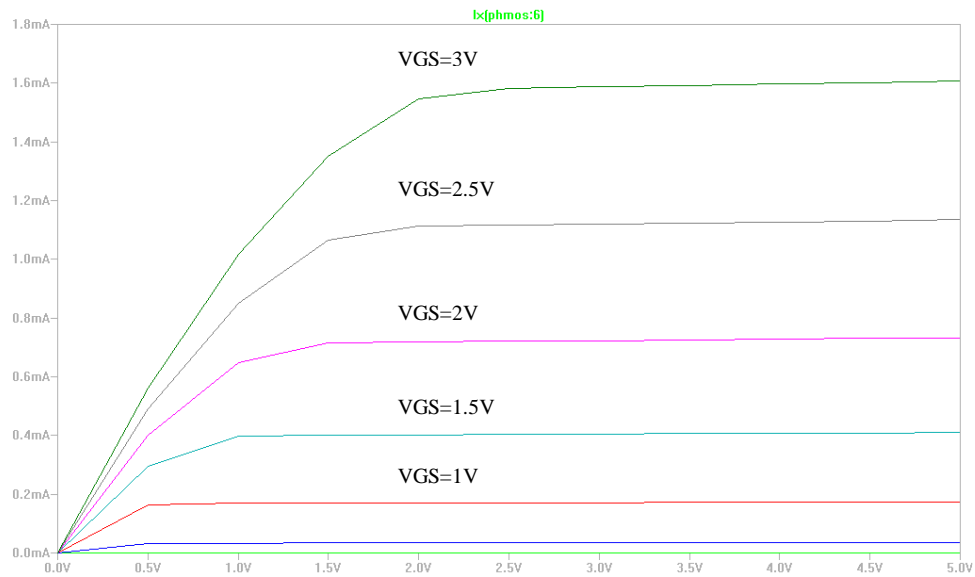
101 : Entrée pH de la solution

3. Etude des caractéristiques électriques du pH-ISFET

3.1. La caractéristique de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$ pour V_{GS} variable

Le caractéristique du transistor $I_{DS} = f(V_{DS})$ pour différentes valeurs de V_{GS} , est représentée sur la figure IV.3 :

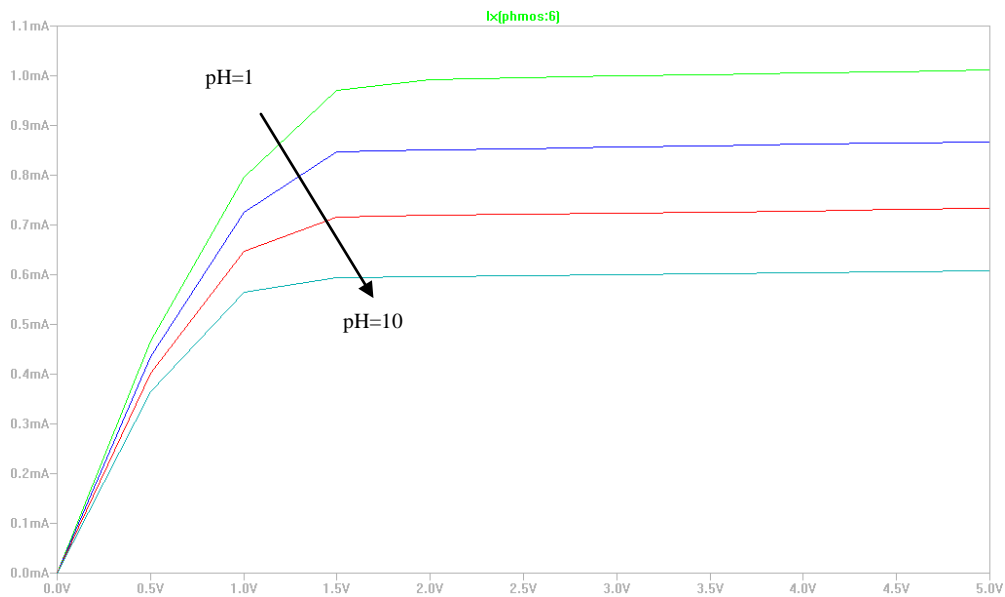
Pour un $pH=7$ à $T=25^{\circ}C$, on remarque qu'en augmentant la valeur de la tension V_{GS} , le courant de drain I_{DS} augmente, Ce qui est tout a fait normal et peut être directement vérifié en se référant à l'équation du courant I_{DS} et ce qui est conforme avec les caractéristique du micro capteur pH-ISFET.



Figure(III.3) caractéristique de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$ pour différentes valeurs de VGS

3.2.Caractéristique de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$ en fonction du PH

La (figure IV.4), montre une famille des courbes caractéristiques courant tension qui expriment la relation entre le courant I_{DS} et la tension V_{DS} respectivement drain source obtenues dans des solutions du pH qui varie de 1 jusqu'à 10 de pas 3 :



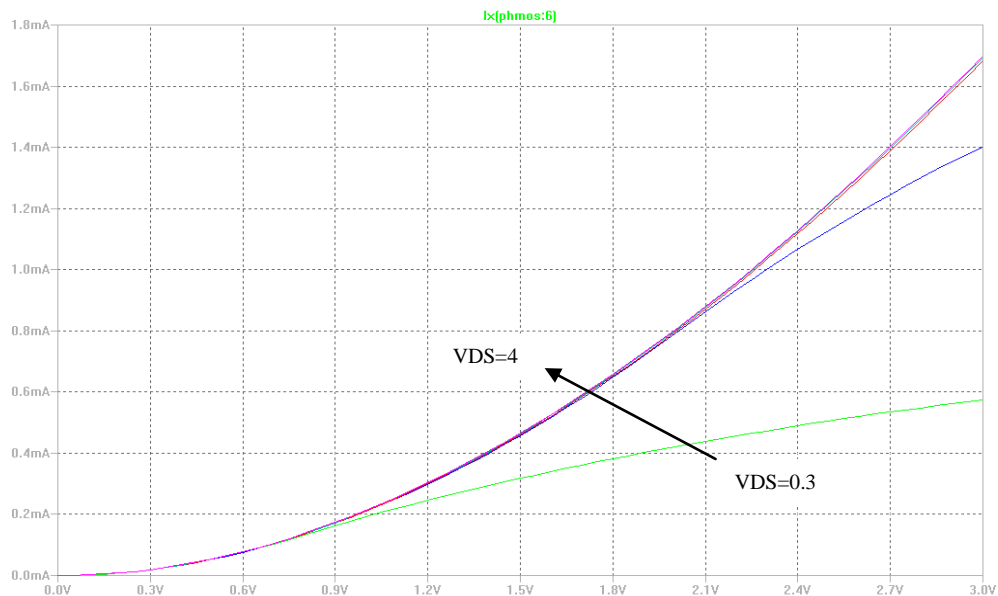
Figure(III.4) caractéristique de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$ pour différentes valeurs de PH avec $V_{GS}=2$

Nous remarquons que pour une tension de référence d'électrode constante ($V_{GS}=2V$), le comportement du courant I_{DS} en fonction de la polarisation du drain obéit à la théorie qui prévoit deux régions : la première appelée le régime linéaire (qui est compris entre 0 et 1.5 Volts environ), et la seconde, appelée régime de saturation qui commence à partir de 1.5 Volts, et qui correspond à l'apparition du point de pincement dans le canal.

Le décalage des courbes selon la valeur du pH est bien net, avec un décalage vers les courants plus positifs (vers le haut) pour la valeur du pH acide (charges positives), et un décalage vers les courants moins positifs (vers le bas) pour celle de base (charge négative). Cela confirme la faisabilité d'utiliser ces capteurs dans la détection du pH.

3.3.La Caractéristique de transfert $I_{DS}=f(V_{GS})$ pour V_{DS} variable

La figure IV 5 représente la caractéristique de transfert de notre capteur et ce pour un PH=5 et des valeurs de tension V_{DS} allant de 0.3 à 4V. La remarque la plus importante est que pour un PH fixe le réseau de caractéristiques présente la même tension de seuil c'est un fonctionnement similaire à un transistor MOS classique.



Figure(III.5)caractéristique de transfert $I_{DS}=f(V_{GS})$ pour V_{DS} variant de 0.3 à 4V

3.4. La Caractéristique de transfert $I_{DS} = f(V_{GS})$ pour pH variable

La caractéristique de transfert $I_{DS} = f(V_{GS})$ pour différentes valeurs de pH est représentée sur la figure IV-6:

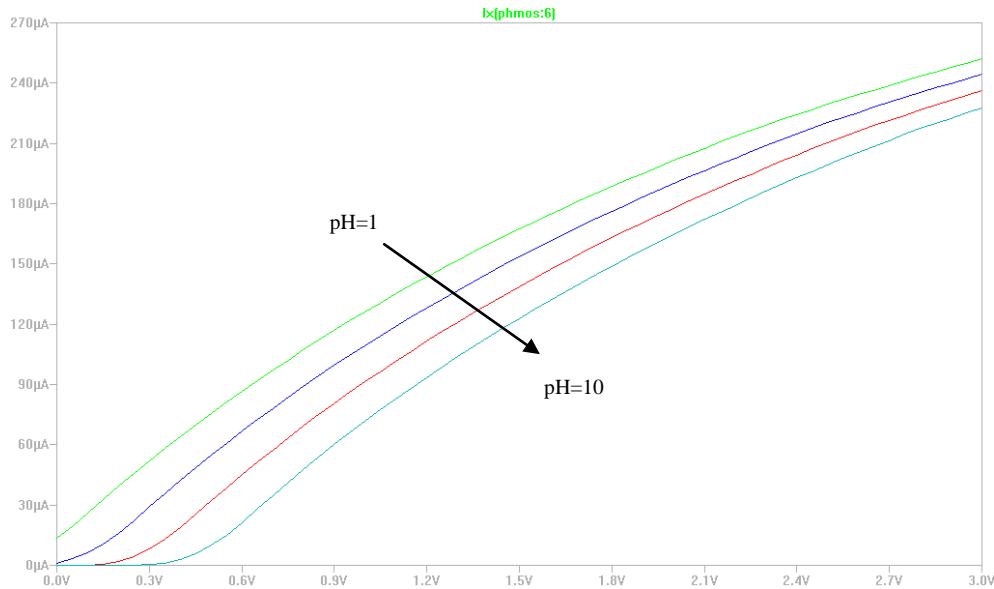


Figure (III.6) caractéristique de transfert $I_{DS} = f(V_{GS})$ pour pH variant de 1 à 10 et $V_{DS}=0.2V$

Le réseau de caractéristique de transfert I_{DS} en fonction de V_{GS} à V_{DS} constante fait apparaître la liaison entre la tension grille source V_{GS} et l'activité des ions hydrogène (pH) dans une solution. On voit qu'à courant drain source I_{DS} constant la variation de la tension grille source V_{GS} est proportionnelle à la variation de la quantité des ions hydrogène dans une solution, cette proportionnalité est traduite par le décalage de la caractéristique à chaque fois que le PH varie.

Pour mesurer l'activité des ions, on utilise soit le régime linéaire de fonctionnement des capteurs pH-ISFETs soit le régime saturé.

D'après [48,49] ils ont prouvé qu'il est plus intéressant de mesurer la tension grille source V_{GS} parce que le signal de sortie dépend linéairement de l'activité des ions ($pH \leftrightarrow V_T$) quel que soit le régime de fonctionnement.

4. Linéarité de la réponse du capteur ISFET

Pour tester la linéarité de la réponse du capteur, nous avons utilisé deux simulations[48] :

a. Simulation N°= 1 : Calcul de $I_{DS} = f(\text{pH})$ pour les différentes valeurs de VGS pour déterminer la variation du courant I_{DS} par rapport à la valeur du pH, en fixant la tension drain source à 0.2V, et en faisant varier la tension d'électrode de référence (VGS) de 1, 2 et 4V respectivement.

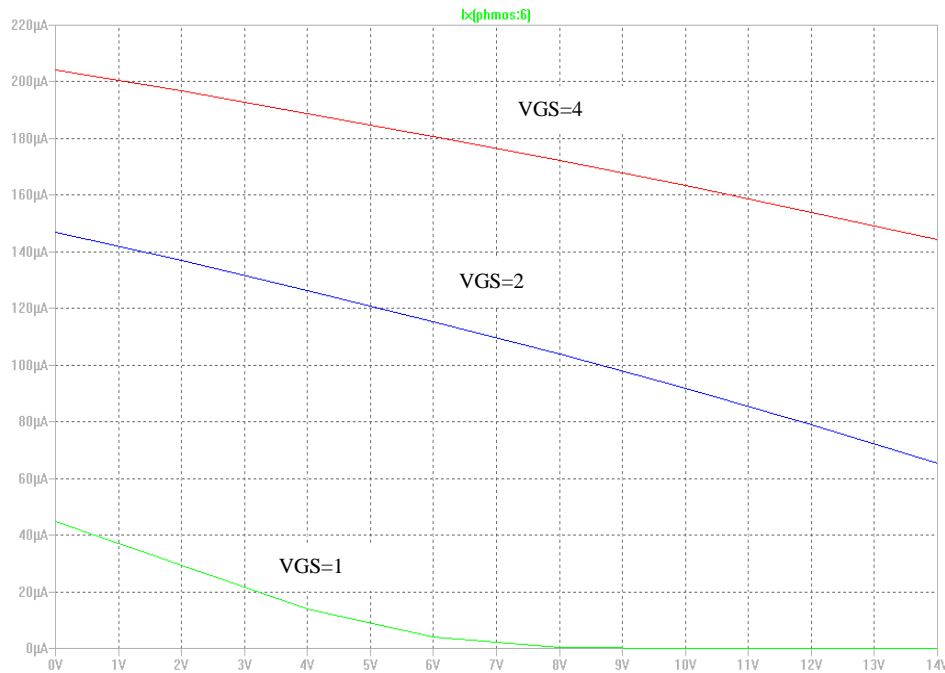


Figure (III.7) courbes $I_{DS} = f(\text{pH})$ pour notre ISFET en Si_3N_4

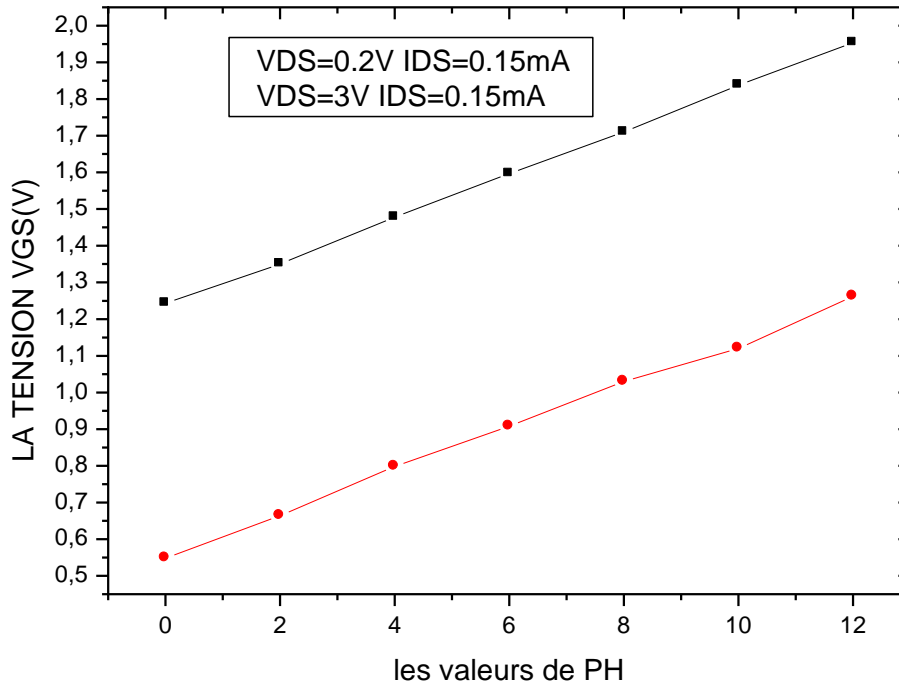
D'après les courbes de la figure IV-7 nous remarquons que le fonctionnement n'est pas toujours linéaire puisque pour la valeur de $V_{GS}=1\text{V}$ la courbe présente un fonctionnement non linéaire.

b. Simulation N°=2: Calcul de $V_{GS} = f(\text{pH})$ pour $I_{DS} = 0.15\text{mA}$:

Nous examinons, maintenant la variation de la tension d'électrode de référence (VGS) par rapport au pH lorsque le courant I_{DS} est fixé à 0.15 mA. Nous constatons, en analysant la (figure IV.7), que cette courbe croît linéairement avec la valeur du pH.

La variation de la tension grille-source VGS est reliée dans ce cas uniquement à la variation de V_T qui dépend de la variation du pH. D'autre part la sensibilité du capteur calculée dans la

zone linéaire comme la zone de saturation set la même d'après les courbes. Elle est de l'ordre de 59mV/pH



Figure(III.8) courbes de sensibilité $V_{GS} = f(pH)$ pour notre ISFET en Si_3N_4

5. Etude de l'Influence des paramètres géométriques

5.1. Influence de l'épaisseur de l'oxyde T_{ox}

Dans ce paragraphe nous allons voir l'influence de l'épaisseur de l'oxyde SiO_2 du micro capteur ISFET sur les caractéristiques de sorties et de transfert. Pour ce faire nous allons prendre deux valeurs de T_{ox} différentes a savoir (100nm et 50nm).

La figure IV-9 montre clairement l'influence de T_{ox} sur le courant I_{DS} . On remarque que I_{DS} se décale vers le haut pour la valeur la plus petite de T_{ox} .

D'autre part sur la figure IV-10 on remarque que la tension de seuil V_T n'est pas affectée par la variation de T_{ox} pour une valeur constante du PH.

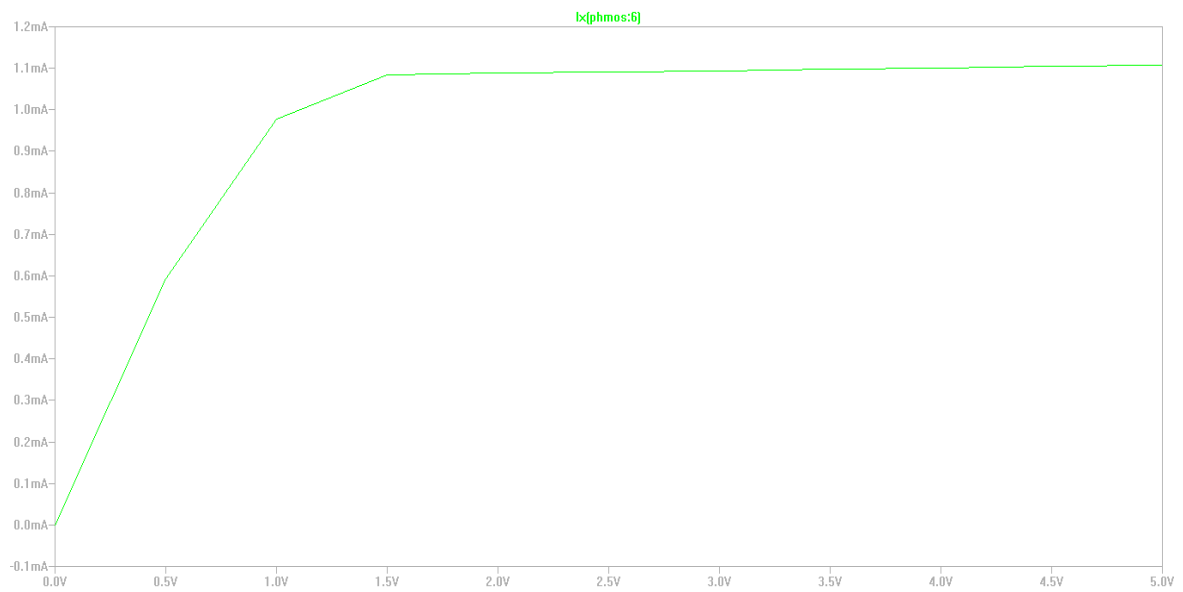
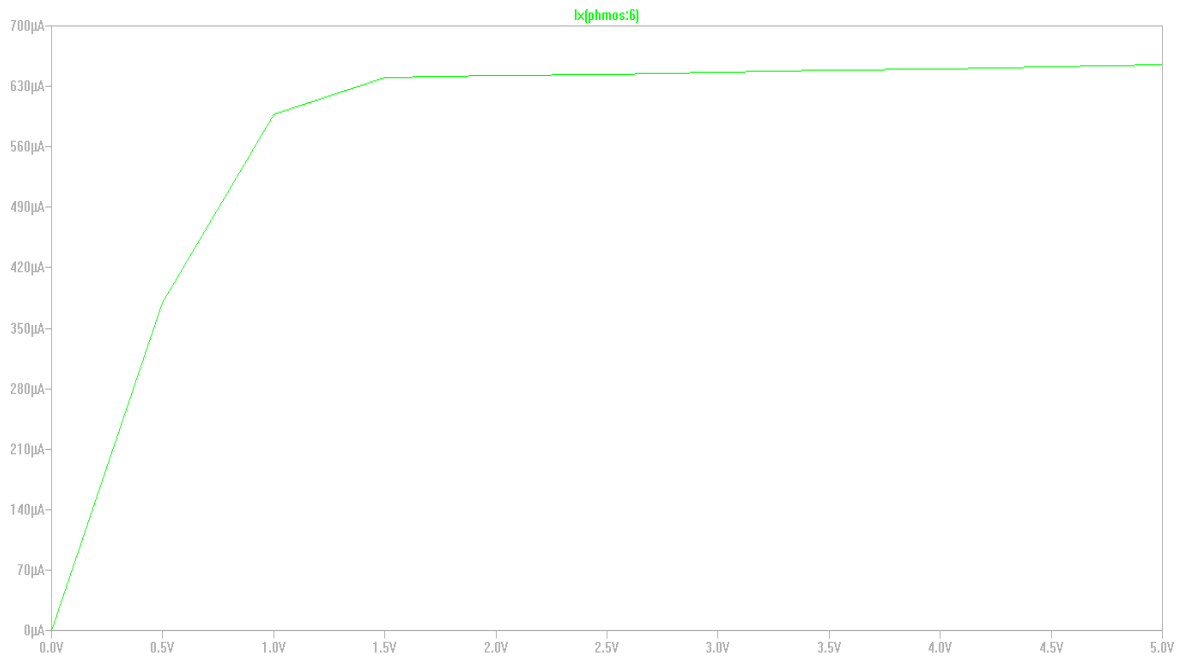


Figure (III -9) caractéristiques de sortie pour $T_{ox}= 100nm$ et $50nm$; $V_{GS}=2$ $P_H=7$

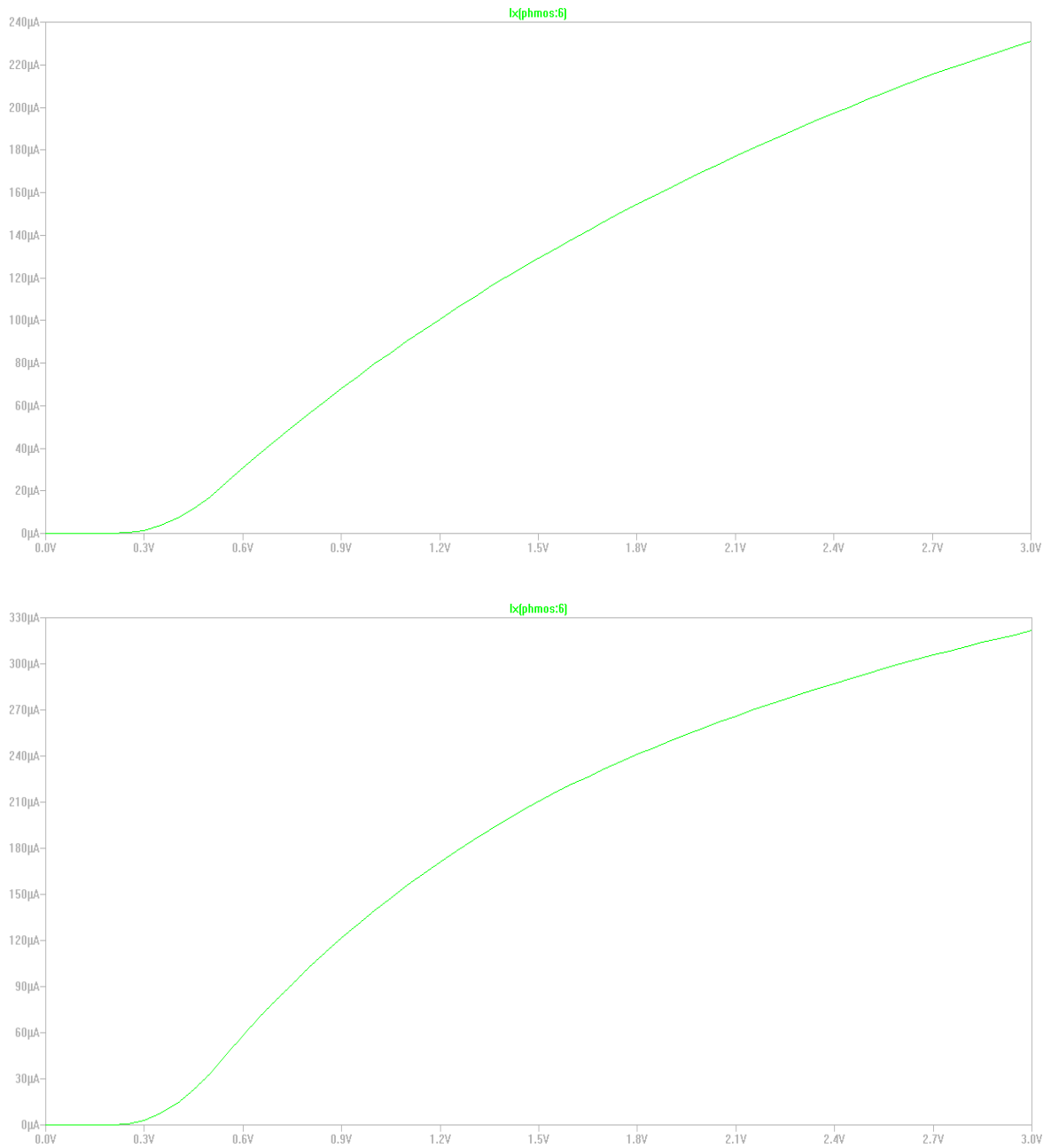


Figure (III -10) caractéristiques de transfert pour $Tox = 100nm$ et $50nm$; $V_{GS} = 2V$ $pH = 7$

5.2. Influence du rapport (W/L)

Pour voir l'influence du rapport de la largeur de l'ISFET W avec la longueur de grille L il faut d'abord souligner que ce rapport doit être convenable pour avoir un bon contact avec l'électrolyte de la grille.

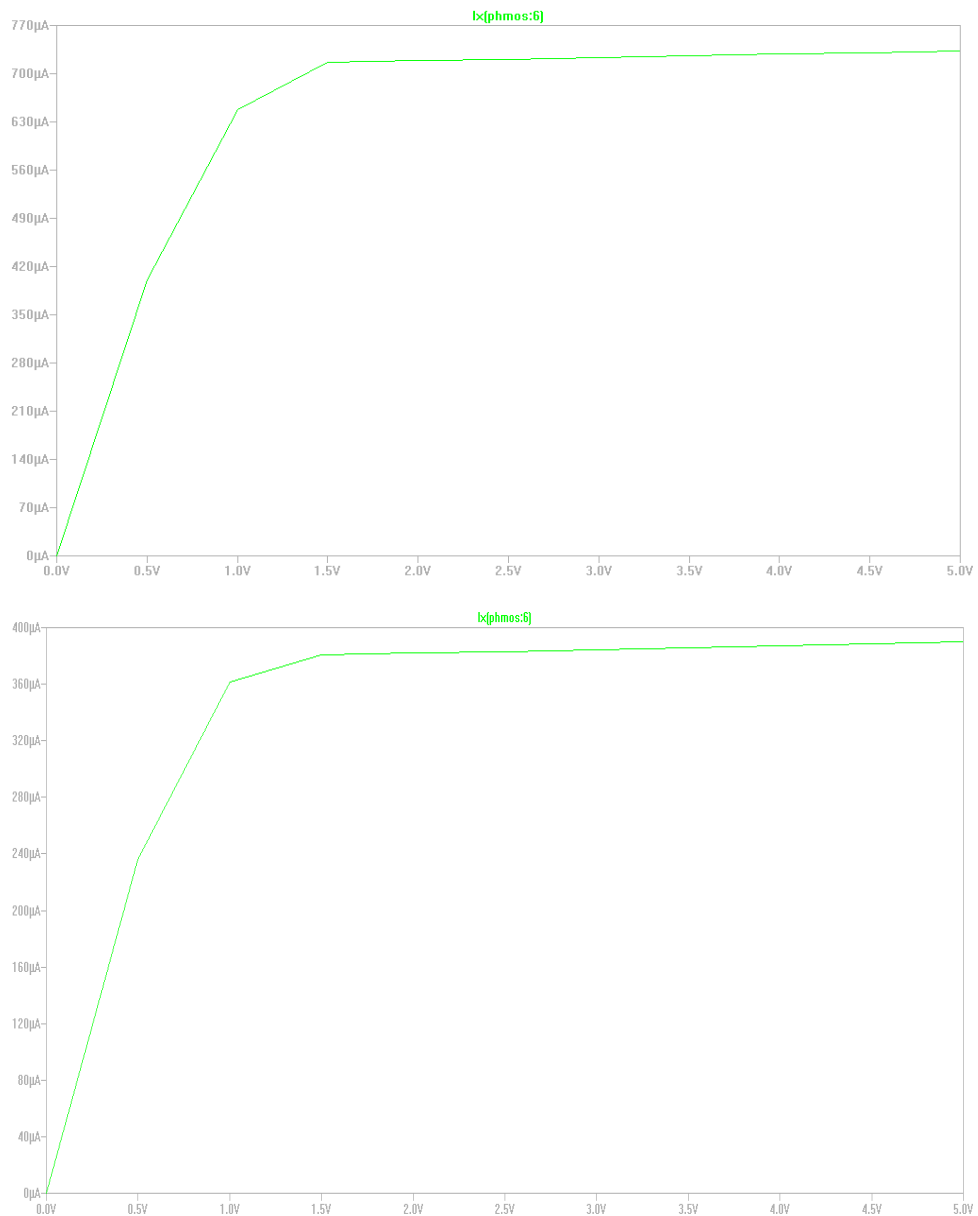


Figure (III -11) caractéristiques de sortie pour W/L= 25 et 16 ; V_{DS}=0.2 PH=7

A partir des courbes de la figure IV-11 on peut remarquer que pour avoir un courant IDS élevée il faut, soit augmenter W soit diminuer la longueur L. Un compromis entre les deux valeurs doit être réalisé puisque, l'augmentation de la largeur du capteur renverse le principe de la miniaturisation et d'autre part la diminution excessive de L provoque des phénomènes quantiques dans le canal qui ne sont pas pris en compte par notre simulation et qui nécessite un autre niveau de modélisation.

Sur la figure IV-12 on remarque que la variation du rapport (W/L) n'affecte pas la tension de seuil du capteur vu que le PH est toujours fixe.

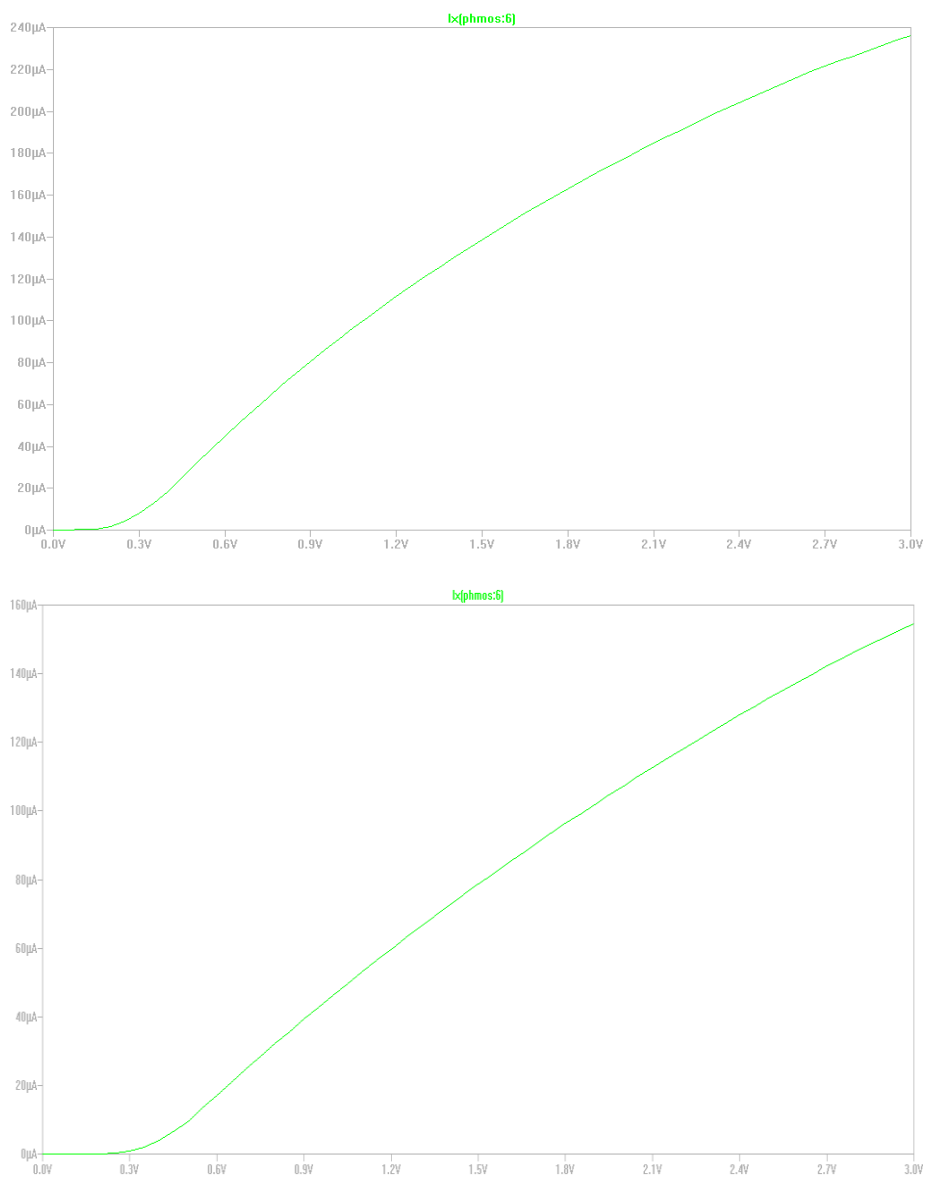


Figure (III -12) caractéristiques de transfert pour $W/L= 25$ et 16 ; $V_{DS}= 0.2$ $PH=7$

6. Etude de l'Influence de la température

La caractéristique $I_{DS} f(V_{DS})$ pour différentes valeurs de températures et pour un $pH = 7$ est représentée dans la figure IV-13 :

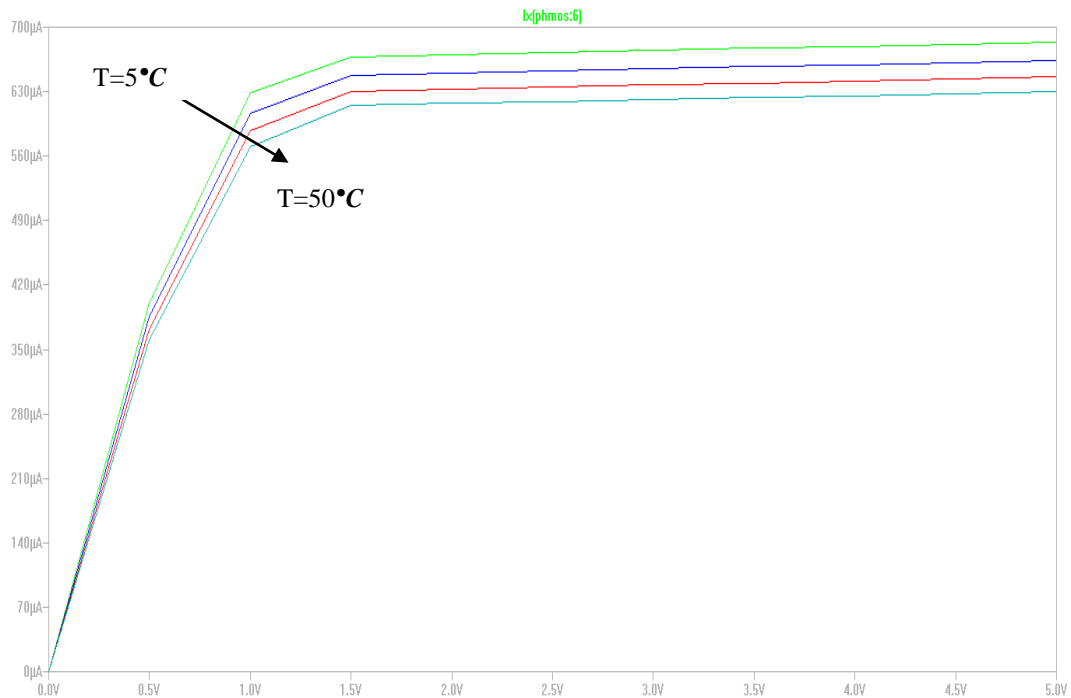


Figure (III -1 3) caractéristiques de sortie pour $T=5$ à $50^{\circ}C$; $V_{GS}=2$ $pH=7$

Le courant I_{DS} diminue en augmentant la température. On constate qu'en régime de saturation, le courant drain source diminue de $60 \mu A$ lorsque la température augmente de $45^{\circ}C$ pour $pH=7$

La caractéristique $I_{DS} = f(V_{DS})$ a été effectuée maintenant à des valeurs de $pH=5$ et $pH=9$ à des températures variables. Les résultats sont représentés sur la figure IV-14 :

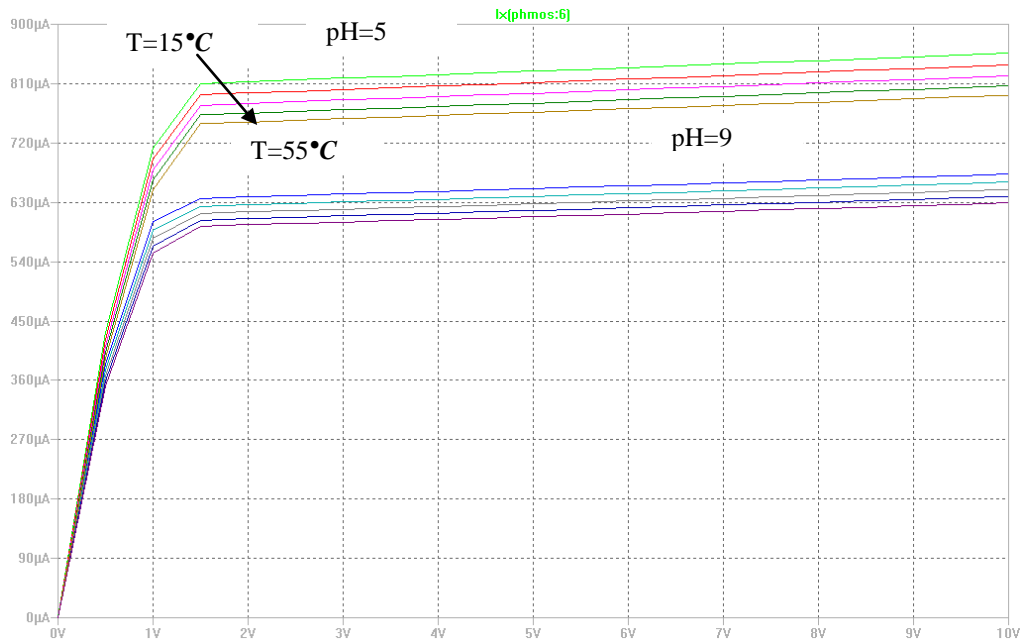


Figure (IV-14) caractéristiques de sortie pour $T=15$ à $55^{\circ}C$; $V_{GS}= PH=5$ et $PH=9$

La caractéristique $I_{DS} = f(V_{GS})$ pour différentes températures est représentée sur la figures (IV-15)

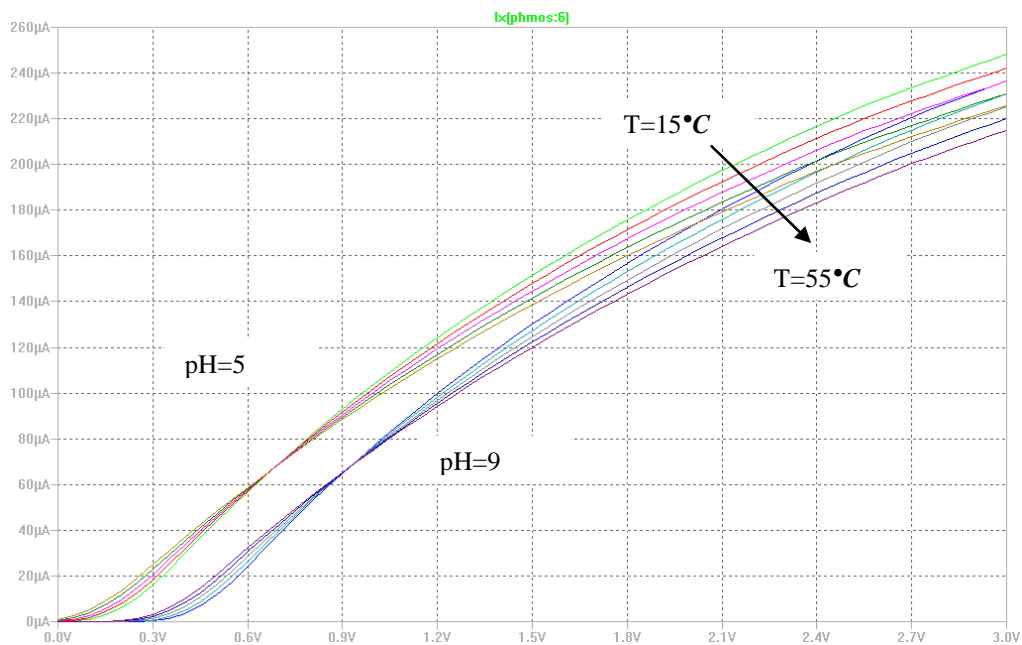


Figure (III -15) caractéristiques de transfert pour $T=15$ à $55^{\circ}C$; $PH=5$ et $PH=9$

On remarque que toutes ces courbes se croisent en un seul point appelé: coefficient de température zéro, noté ZTC (appelé aussi point isotherme). Quand un capteur est polarisé au point ZTC, le courant de drain ne varie pas avec la température. Les caractéristiques des circuits conçus pour fonctionner dans la région ZTC deviennent très peu sensible à n'importe quel changement de température.

Ce concept est particulièrement important pour la conception analogique.

On peut également montrer à partir de la figure (IV-14) que le courant de drain varie considérablement avec la température et ce comportement est observé également dans la littérature [49].

7. La sensibilité du pH en fonction de la température.

la figure IV-15 présente l'évolution de la sensibilité de notre capteur pour différentes valeurs de températures allant de 17 à 47°C .

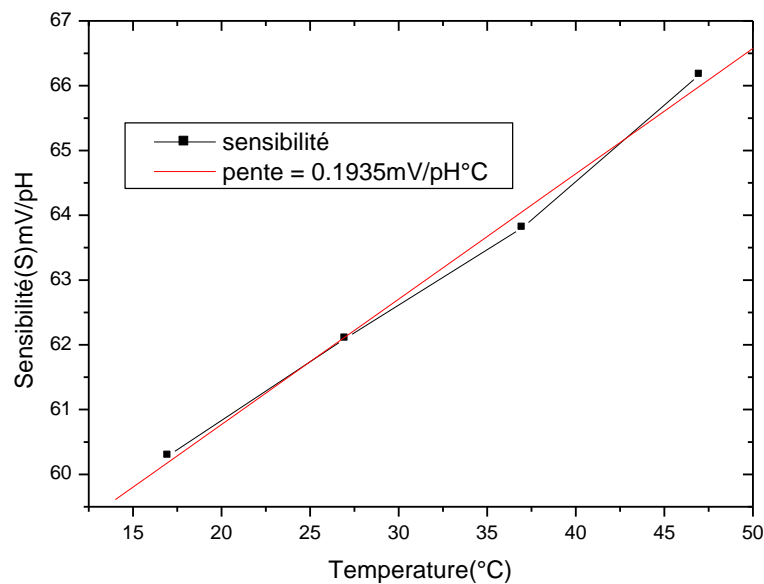


Figure (III -16) La sensibilité au pH en fonction de la température

Le capteur présenté ici ayant une sensibilité linéaire de 60,29 mV/pH à T=17°C jusqu'à 66,17 mV/pH à T=47°C sur la gamme située entre pH1= 4 et pH5= 14 avec une pente de 0,1935 mV/pH°C.

8. Le Circuit de mesure conventionnel CVCC[15]

La membrane ion sensible de l'ISFET génère un potentiel proportionnel au logarithme de l'activité des ions détectés, ce potentiel est mesuré par rapport au potentiel de l'électrode de référence à l'aide d'une méthode potentiométrique qui mesure la variation du pH traduite par le décalage correspond de la tension de seuil du dispositif ISFET.

Le circuit de mesure de la tension de sortie de la figure IV-16 détecte la concentration des ions de la solution en mode courant de drain constant et tension drain - source constante CVCC « *constant voltage constant current* » avec une électrode de référence émergée dans la solution de pH à mesurer.

Avec cette configuration, deux tensions constantes 0,7 Volt et 0,2 Volt par exemple sont appliquées aux pôles positifs des deux amplificateurs opérationnels (entrées non-inverseurs) pour maintenir la tension entre le drain (D) et la source (S) de l'ISFET constante.

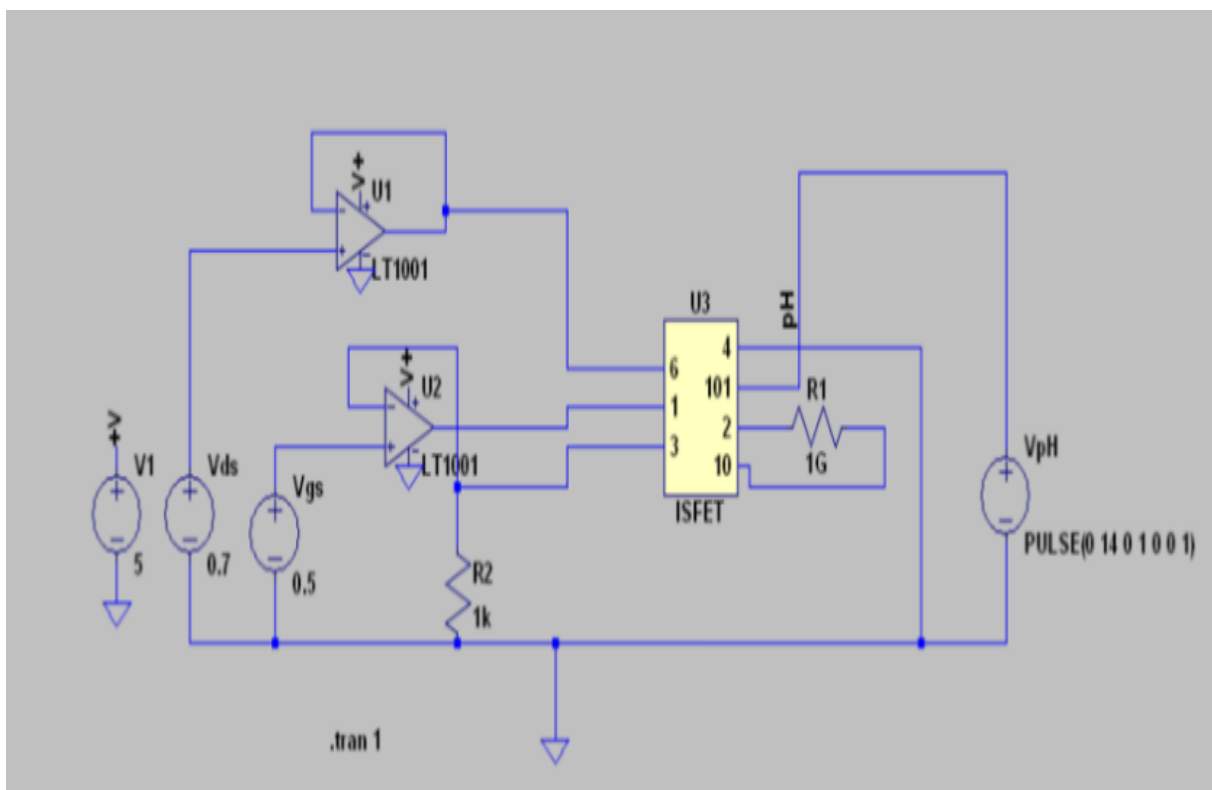


Figure (III.17) Schéma de simulation PSPICE du circuit conventionnel de mesure CVCC

Le circuit de mesure de la figure IV.16 présente l'avantage d'être facile à implémenter dans des circuits intégrés. Le signal de sortie est mesuré à la sortie de l'amplificateur opérationnel OP2 connectée à l'électrode de référence Ref

La courbe ci-dessous (figure IV.17) montre finalement la sensibilité du capteur aux ions hydrogène :

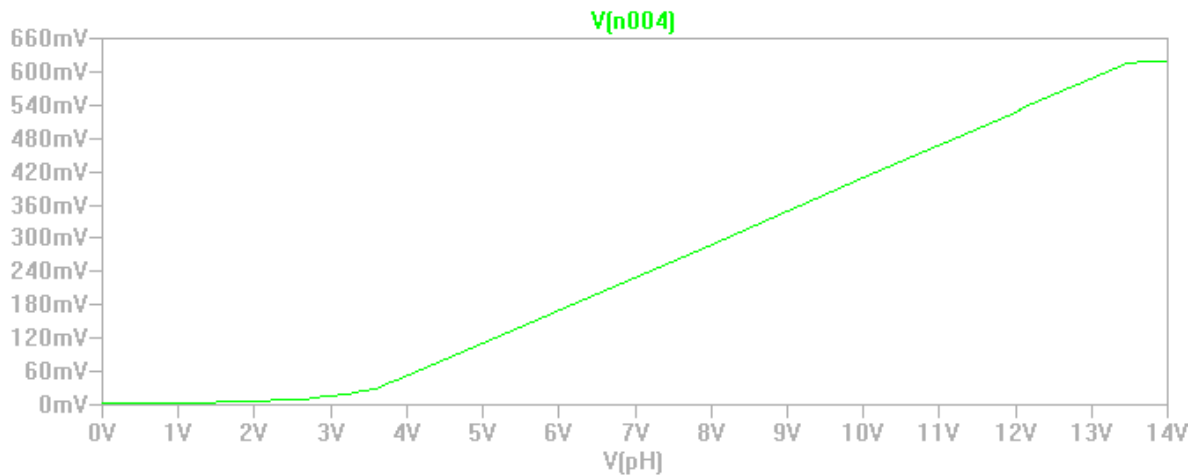


Figure (III.18) Courbe de la sensibilité du circuit pour pH=0 à 14

On remarque une linéarité de la courbe (figure IV.17) dans l'intervalle $\text{pH} = 3$ à $\text{pH} = 13$. La pente nous donne la sensibilité du capteur ici égal à 60 mV/pH , cette valeur est presque Nernstienne qui nous donne une très bonne sensibilité de notre capteur.

9. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le macro modèle du micro capteur pH – ISFET conçu à l'aide de résultat du développement des équations présentés au chapitre précédent.

Après nous avons intégré le comportement électrostatique sous forme d'un composant électronique dans la bibliothèque du simulateur LTSPICE, son implémentation nous a permis de tester ses caractéristique tension courant dans un circuit électrique.

Enfin parmi plusieurs circuits d'instrumentation de mesure nous avons présenté notre capteur dans un circuit de mesure appelé conventionnel et étudié par la suite la courbe de sensibilité.

Conclusion générale

Le contrôle de l'environnement (surveillance des rejets industriel ou domestiques), les problèmes de pollution, de la médecine et tous les domaines touchants à la chimie ou la biochimie, nécessitent des techniques pour la mesure des phénomènes physicochimiques ou pour la détection des espèces chimiques. L'intérêt porté aux capteurs électrochimiques ne cesse de croître, stimulé par leurs nombreuses applications. Grâce à leur rapidité, leur simplicité, leurs petites dimensions et leur faible coût par rapport aux techniques "lourdes" d'analyse de l'eau, les capteurs électrochimiques ont pris rapidement une place importante pour le développement industriel.

Au cours de ce travail, on a eu l'occasion de découvrir le capteur chimique ISFET.

Dans un premier temps, un model ISFET a été implémenté dans le simulateur LTSPICE basé sur la théorie de Nernst ; ce model a été utilisé dans un circuit de caractérisation pour étudier les caractéristiques électriques du capteur. Cette étude a permis de simuler l'influence du pH sur les réseaux de caractéristiques, la raison pour laquelle l'ISFET trouve son intérêt. En fin nous avons terminé notre travail par la présentation d'un circuit d'instrumentation constitué de deux AOP qui permet l'utilisation de notre capteur avec une sensibilité Nernstienne.

Bibliographie

- [1] N. Benattou 'Etude des caractéristiques de détection d'un capteur a effet de champ ISFET avec membrane en nitrure de gallium' mémoire de magister, université d'Oran, 2013
- [2] Marc, Les capteurs.doc, CPGE Brizeux/PSI, 2008, P1.
- [3] <http://fr.wikipedia.org/wiki/capteur>.
- [4] <http://www.esiee.fr/Francaio/enseignement/version-pdf/II-capteur.pdf>.
- [5] Métrologie des capteurs ; caractérisation des capteurs.
[http : //perso.orange.fr/michel :hubin/capteurs/méto/chap-met3.htm](http://perso.orange.fr/michel%20hubin/capteurs/metro/chap-met3.htm).
- [6] www.espci.fr/mpa/appe1/2005/66200593/4k.
- [7] Silvia Fabiano, immobilisation d'anzyms dans des films de polymere conducteur : Le pedt, N° d'ordre : 54-2002, p5.
- [8] Christophe vedrine, exploitation de signaux biologiques pour la réalisation de capteur environnementaux, N°d'ordre : 294CD, 2003, p5.
- [9] Céline Chouteau, Développement d'un biocapteur conductimétrique bi-enzymatique à cellules algales, N° d'ordre -: 04-ISAL-0066, 2004.
- [10] Basmakhadro, conception et réalisation de biocapteurs pour le suivi de polluants dans les eaux naturelles, N° d'ordre 284-2008.
- [11] Les capteurs électrochimiques et biochimiques
- [12]Matthieu guirardel, Conception, réalisation et caractérisation de biocapteurs micromécaniques résonants en silicium avec actionnement piézoélectrique intégré : détection de l'adsorption de nanoparticules d'or, Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS, Année 2003, p14.
- [13] Dennison M.J. and Turner A.P.F. Biosensors for environmental monitoring.
Biotechnology Advances, 1995, Vol. 13, p1-p12.
- [14] Temple-Boyer P., « Développement des microtechnologies pour les applications capteurs. Application à la (bio)chimie », présentation CMC2, La Rochelle, octobre 2011.
- [15] S.Kouras 'Etude et simulation d'un micro capteur chimique à base de FET' ; mémoire de magister, université de Batna, 2011

- [16] BOUDJENIFA Bahia 'Modélisation d'un ISFET' FET' ; mémoire de magister, université de Batna,
- [17] N.V Shvedene "Ion-Selective Electrodes", Journal of chemical education, N5, 1999.
- [18] Carlo Maccà "Response time of ion-selective electrodes": Current usage versus IUPAC recommendations, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 512, 2004, Pages 183-190.
- [19] Céline CHOUTEAU, "Développement d'un biocapteur conductimétrique enzymatique à cellules algales", Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, N° d'ordre 04-ISAL-0066, (2004).
- [20] Fabry P., Fouletier J., « microcapteurs chimiques et biologiques : applications en milieu liquide », Lavoisier, Paris, (2003).
- [21] Maccà C., « Response time of ion-selective electrodes Current usage versus IUPAC recommendations », *Analytica Chimica Acta* 512 (2004), 183-190.
- [22] Nilsson H., Akerlund A.C., and Mosbach K., "Determination of glucose urea and penicillin using enzyme-pH electrode" *Biochim. Biophys. Acta* 320 (1973), 529-534.
- [23] Tor R, and Freeman A, "New enzyme membrane for enzyme electrodes", *Anal. Chem* 58 (1986), 1042-1046.
- [24] Kulys J.J. et al., "Urea sensor based on differential antimony electrodes", *Biosensors* 2 (1986), 35-44.
- [25] Sant W., Pourciel M.L., Launay J., Conto T. Do, Martinez A., Temple-Boyer P., "Development of chemical field effect transistors for the detection of urea", *Sensors and Actuators B* 95 (2003), 309-314.
- [26] Sant W., Temple-Boyer P., Chanié E., Launay J., Martinez A., "On-line monitoring of urea using enzymatic field effect transistors", *Sensors and Actuators B* (2011).
- [27] Humenyuk I., Torbiéro B., Assié-Souleille S., Colin R., Dollat X., Franc B., Martinez A., Temple-Boyer P., « Development of pNH₄-ISFETS microsensors for water analysis", *Microelectronics Journal* 37 (2006), 475-479.
- [28] Jaffrezic-Renault N., Soldatkin A., Martelet C., Temple-Boyer P., Sant W., Pourciel M.L., Montoriol P., Montiel-Costes A., "Tailoring enzymatic membranes for ENFETs for dialysis monitoring", *The 12th international Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems, Boston. IEEE* (2003), 3E6.P, 1188-1191.
- [29] H. H. van den Vlekkert and N. F. de Rooij A. Van den Berg and A. Grisel, "Multi-ion sensing system based on glass-encapsulated pH-ISFETs and a pseudo-REFET", *Sensors and Actuators B*, Vol. 1, (1990), pp. 395-400.

- [30] Cédric AYELA, “Micromembranes résonantes à actionnement et détection piézoélectriques intégrés pour la détection de molécules biologiques en temps réel”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier – Toulouse III, (2007).
- [31] L., H van der Vlekkert, N de Rooij : “Hysteresis in Al₂O₃-gate ISFET”, Sensors and actuators, B 2 (1990), 103-110.
- [32] Van der Vlekkert H., Bousse L., Rooij N.De, “The temperature dependence of the surface potentiel at the Al₂O₃/electrolyte interface”, J.Colloid Interface Sci. 122 (1988), 336-345.
- [33] Bousse L., Mostarshed S., van der Schoot B., Rooij N.F.De, “Comparison of the hysteresis of Ta₂O₅ and Si₃N₄ pH sensing insulators”, Sensors and actuators B 17 (1994), 157-164.
- [34] Niu M.N., Tong X.F., “Effect of two types of surfaces sites on the characteristics of Si₃N₄ gate pH-ISFET”, Sensors and actuators B37 (1996), 13-17.
- [35] Liu B.D., Su Y.K., Chen S.C., “Ion-sensitive field effect transistor with silicon nitride gate for pH sensing”, Int. J. Electron 1 (1989), 59-63.
- [36] Lue C.E., Yu T.C., Yang C.M., Pijanowska D.G., Lai C.S., “Optimization of UreaEnFET Based on Ta₂O₅ Layer with Post Annealing”, Sensors 11 (2011), 4562-4571
- [37] Torche Saber , « Modélisation par les réseaux de neurones et simulation d’un biocapteur à base de FET » ,2008
- [38] Sorensen S. P. L., "Enzyme studies II: measurement and significance of hydrogen ion concentration in enzyme processes", BiochemischeZeitschrift 21 (1909), 131-304.
- [39] Clarke W.M., “The determination of Hydrogen ions” Williams & Wilkins Company, American Journal of the Medical Sciences 177 (1929), 126.
- [40] Sorensen S. P. L. and Linderstrøm-Lang K., Compte Rendu Travaux du Laboratoire. Carlsberg 15 (1924),1-40.
- [41] Tan J., Lascon M., Sevilla F., “Potentiometric pH sensor based on an oil paste containing Quinhydrone”, Asian conference on sensors, IEEE Kuala Lumpur Malaysia (2005), 39-42.
- [42] Huang G.F. and GuoM.K., “Resting dental plaque pH values after repeated measurements at different sites in the oral cavity”, In Nat. Sci. Coun. ROC. B. 24 (2000), 187-192.
- [43] Caflisch C.R., Pucacco L.R. and Carter N.W., “Manufacture and utilization of antimony pH electrodes”, Kidney International 14 (1978), 126-141
- [44] Mlle BENATTOU Nadia’ ETUDE DES CARACTERISTIQUES DE DETECTION D’UN CAPTEUR A EFFET DE CHAMP ISFET AVEC MEMBRANE EN NITRURE D’ALUMINIUM’ mémoire de magister, université d’Oran
- [44] <http://fr.wikipedia.org/wiki/capteur>.

[45] Deboux B.J.C., Lewis E., Scully P.J. and Edwards R., “A novel technique for optical fibre pH sensing based on methylene blue adsorption” , Journal of Lightwave Technology 13 (1995), 1407-1414.

[46] Ferguson J.A., Healey B.G., Bronk K.S., Barnard S.M. and Walt D.R., “Simultaneous monitoring of pH, CO₂ and O₂ using an optical imaging fiber”, AnalyticaChimicaActa 340 (1997), 123-131.

[47]I.Humenyuk ‘Développement des micro capteurs chimiques CHEMFETs pour l’analyse de l’eau’, thèse de Doctorat de l’Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2005

[48]N. Benattou ‘Etude des caractéristiques de détection d’un capteur a effet de champ ISFET avec membrane en nitrure de gallium’ mémoire de magister, université d’Oran, 2013

[49] B. Hajji, S.E. Naimi, I. Humenyuk, J. Launay & P. Temple-Boyer. ,,,BehavioralModeling of The pH-ISFET Temperature Influence“““.Electronics, Circuits and Systems, 2007.ICECS 2007. 14th IEEE International Conference on, pages 419 –422, dec. 2007.